

SÉRIE A, N° 3459

N° D'ORDRE :

4331

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CLAUDE DANJARD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA
DÉGRADATION FLUIDIFIANTE DU CAOUTCHOUC
VULCANISÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE.....	Président.
LUCAS.....	} Examinateurs.
CHAMPETIER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, N° 3459

N° D'ORDRE :

4331

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CLAUDE DANJARD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA
DÉGRADATION FLUIDIFIANTE DU CAOUTCHOUC
VULCANISÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE.....	<i>Président.</i>
LUCAS.....	} <i>Examineurs.</i>
CHAMPETIER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUENEY	T	Météorologie et dynami- que atmosphérique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Phy- sique.	GALLIEN	T	Embryologie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER	T	Physique du Globe.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres orga- nises.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolé- culaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie	WIEMANN	T	Chimie organ. structu- rale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physi- que céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY		Physique de l'atmosphère
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES		Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Géologie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
LAPFETTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
FAYARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Biologie animale (P.C.B.)
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)	GUINIER	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Physique (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHROSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ	T	Statistiques mathémati- ques.
MAX MORAND	T	Physique.	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD	T	Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
L'ETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
			SALEM	T	Mathématiques générales
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.



PROFESSEURS (suite).

FRHESMANN	T	Topologie algébrique.	BRUSSET	Chimie (P.C.B.).
FRANÇON		Physique (M.P.C.).	M. LEVY	Physique théorique.
GLANGEAUD	T	Géographie physique et	LENOIR MANT	Physiologie
		Géologie dynamique.	M ^{me} CHAIX	Chimie biologique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	M ^{me} HUREL-PY ...	Biologie végétale (P.C.B.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.	PIAUX	Chimie (P.C.B.).
E. ROCH		Géologie.	BRUN	Mécanique expérimentale des fluides.
SCHATZMANN		Astrophysique.		Chimie biologique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	LEDERER	
			M ^{me} DUBREIL-JACO-	
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	TIN	Mathématiques.
JOLIOT	T	Physique nucléaire et	M ^{me} LELONG - FER-	
		radioactivité.	RAND	Mathématiques (E.N.S.)
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	BELLAIR	Géologie (S.P.C.N.).
RIZET		Génétique.	COTTE	Physique (M.P.C.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	J. DUBOIS	Chimie.
M ^{me} TONNELAT ...		Théories physiques.	LAMOTTE	Zoologie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	LE ROLLAND	Mécanique des fluides.
SOUGHAY		Chimie (P.C.B.).	MICHEL	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).		

Secrétaire Général C. MONIER

A MES MAITRES

En témoignage de ma profonde gratitude.

A MA MÈRE

A MA FEMME

MEIS ET AMICIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut Français du Caoutchouc, sous la direction de M. le Professeur Champetier ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude. Mes sentiments de reconnaissance iront aussi à MM. les Professeurs Lucas et Laffitte pour la bienveillance qu'ils m'ont témoignée.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à M. Le Bras, Inspecteur Général Scientifique I. F. C./I. R. C. V. ainsi qu'à M. Hublin, Directeur du Centre de Recherches, et Mlle Boucher, Chef de l'Enseignement Technique de cet Institut, pour l'assistance qu'ils m'ont toujours généreusement accordée.

Qu'il me soit permis d'assurer de ma gratitude M. Thirion, Directeur Adjoint du Centre de Recherches, et M. Chasset, de la Section de Physique, pour les discussions fécondes qu'ils m'ont permises et leurs remarques judicieuses qui ont facilité mon travail, ainsi que M. Lemée, Chef du Service Technique, pour l'aide précieuse qu'il m'a souvent apportée.

Je dois enfin présenter mes remerciements à l'ensemble des membres du personnel de l'I. F. C. pour leurs sympathiques encouragements et l'aide matérielle que j'ai trouvée auprès d'eux.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA DÉGRADATION FLUIDIFIANTE DU CAOUTCHOUC VULCANISÉ ⁽¹⁾

Par JEAN-CLAUDE DANJARD

INTRODUCTION

Le caoutchouc, polyisoprène-*cis*, matière hautement polymérisée, subit au cours du temps une dégradation ou « vieillissement » dont les facteurs principaux sont l'action de l'oxygène, la lumière, l'ozone, la chaleur, l'humidité.

On observe généralement l'apparition d'une forme déterminée de vieillissement selon le facteur impliqué dans la dégradation, mais il n'est pas douteux que l'oxygène joue presque toujours un rôle de première importance. Aussi la littérature est-elle particulièrement riche en publications de toutes sortes concernant l'oxydation du caoutchouc.

Celui-ci peut se trouver sous la forme « crue » ou « vulcanisée » et présenter des réactions tout à fait différentes vis-à-vis de l'oxydation selon l'un ou l'autre de ces états. L'ensemble de cette étude ne portera que sur la dégradation de l'élastomère vulcanisé.

Il est remarquable de constater que si l'action de l'oxygène est souvent à la base des phénomènes observés, celle-ci peut avoir des conséquences opposées, à savoir : un durcissement du polymère ou un ramollissement général.

Il n'est pas rare que cette dernière transformation soit accompagnée d'un phénomène particulier, la « dégradation fluidifiante », qui se traduit par l'apparition d'une adhésivité superficielle tout à fait caractéristique.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 5 juin 1957 devant la Commission d'examen.

Certains des mécanismes de la dégradation ont été étudiés mais ces travaux n'ont considéré surtout que les phénomènes relatifs au caoutchouc non vulcanisé.

Le caoutchouc vulcanisé n'avait pas bénéficié jusqu'à ces dernières années de recherches fondamentales concernant les processus de sa dégradation. D'une manière générale, on appréciait le plus souvent la conséquence globale du vieillissement, en particulier du point de vue pertes de propriétés mécaniques, sans chercher à préciser les comportements intimes, ou en se contentant simplement d'extrapoler les connaissances acquises sur le caoutchouc cru, au polymère vulcanisé.

Or, cette extrapolation est forcément inexacte, ou en tout cas insuffisante pour la compréhension des phénomènes, car la vulcanisation introduit dans les polymères des possibilités supplémentaires de dégradation.

Si la fluidification qui se manifeste dans le caoutchouc cru a reçu une explication, comme nous le verrons plus loin, jusqu'ici le processus d'apparition de la dégradation fluidifiante des vulcanisats n'a pas été envisagé, mis à part certains travaux entrepris dans le but de reproduire expérimentalement et d'apprécier numériquement ce phénomène.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'essayer d'en dégager le mécanisme. Il est possible, en effet, que l'étude de cette manifestation bien précise de la dégradation puisse permettre d'élargir le champ des connaissances générales sur le comportement à l'oxydation des polymères caoutchoutiques.

Nous avons utilisé, pour ce faire, les principes de quelques méthodes physiques, à savoir : le gonflement thermodynamique, le module d'Young, la relaxation de tension et la biréfringence d'extension.

Avant d'aborder plus précisément notre étude, nous croyons utile d'indiquer en un bref résumé les notions les plus importantes concernant la vulcanisation et les phénomènes généraux de l'oxydation du caoutchouc. Ceci nous permettra de définir les termes parfois un peu particuliers correspondant à ces généralités, que nous emploierons par la suite, tout en résumant les résultats des travaux antérieurs effectués sur la dégradation fluidifiante.

Définitions générales et travaux antérieurs.

La vulcanisation du caoutchouc.

La définition la plus satisfaisante de la vulcanisation paraît être la suivante : cette opération est une transformation du caoutchouc qui tend à le faire passer d'un état à prédominance plastique à un état à prédominance élastique.

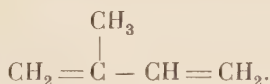
Sous sa forme la plus simple, elle consiste à ajouter, généralement par malaxage, du soufre au caoutchouc « cru ». Puis, le mélange ainsi réalisé est chauffé durant un certain temps à une température le plus souvent supérieure à 100°.

Il n'est pas question ici d'énumérer et d'étudier toutes les théories qui ont été proposées pour expliquer le mécanisme de la vulcanisation (48).

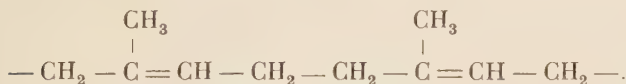
L'expérience permet de constater que le degré d'insaturation de l'hydrocarbure caoutchouc diminue au fur et à mesure de l'opération, ce qui semble indiquer qu'il y a combinaison du soufre avec celui-ci (41).

Appuyée sur cette constatation fondamentale, et après de nombreuses impasses, une théorie a pu être établie appelée « théorie des ponts » :

On admet, d'une façon générale, que le caoutchouc naturel est constitué par de longues chaînes moléculaires filiformes, plus ou moins enchevêtrées. Le motif de ces chaînes est la molécule d'isoprène C_5H_8 , soit :



On peut ainsi représenter une de celles-ci par le schéma suivant :

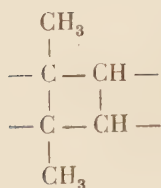


La combinaison du soufre et de l'hydrocarbure a pour effet de créer entre ces chaînes un certain nombre de liaisons transversales de valence primaire.

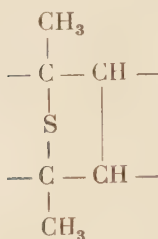
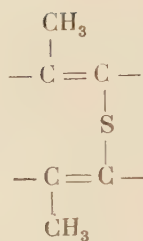
Ces pontages intermoléculaires permettent donc la constitution d'un réseau tridimensionnel et cette réticulation a pour conséquence d'orienter le caoutchouc vers un état à prédominance élastique, avec modification des propriétés mécaniques et disparition de la solubilité dans les solvants.

Il est possible de prévoir de nombreuses formes de combinaisons du caoutchouc avec le soufre. Ce dernier peut même jouer un simple rôle de catalyseur et déterminer ainsi une polymérisation de la matière avec formation de liaisons carbone-carbone (12) (69) (99) (100).

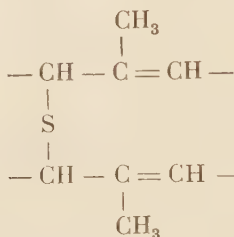
Nous reproduisons ci-dessous quelques-uns des schémas auxquels on peut ainsi aboutir :



Polymérisation

Structure
tétrahydrothiophènePont monosulfure
disulfure
ou polysulfure (S_n)

Une des théories les plus modernes due à Farmer et basée sur la réactivité du carbone α -méthylénique (25) conduit à la représentation suivante :

Possibilité de liaison carbone-carbone,
monosulfure, disulfure, polysulfure.

Il est à noter que la combinaison du soufre peut aussi donner lieu à une formation de liaisons intramoléculaires avec cyclisation. On admet que ce sont les pontages transversaux qui influent sur les propriétés mécaniques de la matière car les liaisons intramoléculaires ne semblent pas de nature à transformer les propriétés élastiques (28).

La totalité du soufre introduit dans un mélange pour effectuer l'opération ne se combine généralement pas au caoutchouc. Il subsiste le plus souvent au sein de la matière un certain pourcentage de soufre dit « libre » par opposition au soufre « combiné » sous forme inter- ou intramoléculaire. Il est d'ailleurs possible de doser ce soufre libre par différentes méthodes (11) (60) (62).

L'une des caractéristiques les plus importantes de la vulcanisation est l'existence d'un optimum des propriétés mécaniques en fonction du temps de chauffage, phénomène expliqué par Flory et Dogadkin (20) (29).

Signalons enfin l'importance de certaines substances qui présentent une influence considérable sur le phénomène de vulcanisation. Ces

corps possèdent la propriété d'accélérer la combinaison du soufre, d'où le nom d'accélérateurs sous lequel on les désigne.

Ce sont, pour la plupart, des composés organiques dont il existe actuellement un grand nombre et dont les groupes principaux sont les thiazoles, guanidines, thiurames, dithiocarbamates, xanthates. La quasi-totalité des vulcanisations industrielles fait appel à ces corps.

Il a été donné des explications diverses du mécanisme de leur action (2) (13) (103).

On considère, depuis ces dernières années, que ces corps ne jouent pas seulement un rôle d'accélération de la combinaison du soufre mais la dirigent réellement et sont, en quelque sorte, les véritables ordonnateurs de la réaction de vulcanisation en influençant le nombre, la nature, la répartition des liaisons intra- et intermoléculaires qui se forment (21). Nous reprendrons largement ces considérations dans la suite de cette étude.

Notons enfin que ces accélérateurs n'exercent une efficacité optimum qu'en présence de certains corps dits « activateurs » du type oxydes métalliques et acides gras organiques, d'où la présence simultanée d'oxyde de zinc et d'acide stéarique dans un mélange destiné à la vulcanisation.

Phénomènes généraux de l'oxydation du caoutchouc.

Le caractère de forte insaturation de l'hydrocarbure caoutchouc lui confère une haute réactivité vis-à-vis de l'oxydation et, en fait, il suffit d'une très faible quantité d'oxygène pour le dégrader totalement.

Il est maintenant généralement admis que le premier stade de cette oxydation est la formation de peroxydes doués d'une grande instabilité. Ceux-ci évoluent en conduisant à des formes stables selon de nombreux schémas possibles, et on peut ainsi imaginer toute une série de transformations (49) aboutissant à des groupes chimiques divers, ceci par isomérisation, réarrangement, scissions ou pontages, à partir de mécanismes de propagation en chaîne (9) (10).

Si l'on considère l'existence dans la matière d'un grand nombre de maillons isopréniques qui sont susceptibles de telles transformations, suivant les lois du hasard, on peut ainsi entrevoir la complexité du phénomène de dégradation d'un haut polymère tel que le caoutchouc et on conçoit que, dans le cas du polymère vulcanisé, la présence de liaisons transversales de natures différentes et douées d'une certaine réactivité vis-à-vis de l'oxygène, puisse rendre encore plus délicate la compréhension du mécanisme d'autoxydation.

A la lumière des considérations théoriques précédentes certains travaux portant sur la dégradation fluidifiante du caoutchouc cru et résu-
més par Dufrasse (23) conduisent à admettre que celle-ci se produit

sous l'influence de scissions moléculaires sur les doubles liaisons, scissions qui constituent en réalité une dépolymérisation.

Des travaux de Blake et Bruce (7) (8) ont montré l'influence prépondérante, sur l'apparition du phénomène dans le caoutchouc cru, de la chaleur, de l'oxygène et de certaines substances prooxygènes, sels de certains métaux qui sont des catalyseurs d'oxydation du caoutchouc (71).

A l'inverse de ce mécanisme, il existe une forme de dégradation du caoutchouc cru, la dégradation « durcissante » qui serait la conséquence d'une réticulation ou polymérisation de la matière (82).

Insistons sur le fait que toutes ces hypothèses correspondent à des phénomènes relatifs au caoutchouc cru. Il nous a semblé malgré tout nécessaire de les indiquer car il est vraisemblable qu'ils restent en partie valables pour le caoutchouc vulcanisé puisque la nature macromoléculaire de celui-ci reste la même.

On peut évidemment concevoir que ces phénomènes se compliquent dans un vulcanisat par le fait que les pontages intermoléculaires sont probablement susceptibles de subir l'oxydation ou même, peut-être, une dégradation thermique, ce qui introduit des possibilités supplémentaires pour l'attaque du polymère. D'autre part, la présence des ingrédients nécessaires à la vulcanisation peut également modifier les phénomènes.

En conséquence, si les dégradations fluidifiante et durcissante du caoutchouc cru ont pu être interprétées, comme nous venons de l'indiquer, par des processus relativement simples de scissions ou réticulations, une étude particulière est nécessaire en ce qui concerne le polymère vulcanisé.

Travaux antérieurs.

Les recherches antérieures sur les vulcanisats n'ont porté que sur la reproduction artificielle de la dégradation fluidifiante ainsi que sur un essai d'appréciation numérique.

Le fait primordial constaté est l'influence prépondérante de la nature du système d'accélération utilisé pour la vulcanisation, certains accélérateurs semblant exalter la sensibilité du polymère vis-à-vis du phénomène (93) et ceci pour des conditions optima de température, en atmosphère confinée.

Il a été également signalé que la détermination du gonflement de l'élastomère dans un solvant pouvait permettre de caractériser ce type de dégradation (47).

On ne trouve, dans ces quelques travaux, aucune interprétation théorique de ces résultats.

CHAPITRE PREMIER

Application des principes du gonflement thermodynamique des polymères à l'étude des facteurs déterminant l'apparition de la dégradation fluidifiante.

La connaissance approfondie des différents facteurs déterminant l'apparition de la dégradation fluidifiante devrait permettre de préciser le mécanisme du phénomène, et c'est pourquoi nous avons tout d'abord considéré qu'il était nécessaire de compléter et de généraliser les travaux antérieurs effectués sur cette question.

Il nous a donc paru indispensable d'effectuer une étude générale du système d'accélération. Nous pensons pouvoir expliquer l'influence prépondérante de ce facteur, par le fait que chaque accélérateur favorise la combinaison du soufre nécessaire à la vulcanisation, suivant un mécanisme qui lui est propre, avec formation d'un réseau déterminé. Si l'on admet que les liaisons pontales formées sont spécifiques du système d'accélération utilisé, comme celles-ci se comportent différemment vis-à-vis de l'attaque thermo-oxydante selon leur nature, on peut logiquement supposer que la dégradation présentera une orientation dépendant du système de vulcanisation.

Nous avons utilisé la formule de base suivante, aussi simple que possible :

Caoutchouc	100 parties	} (en poids)
Acide stéarique.	1 »	
Oxyde de zinc	3 »	
Soufre	3 »	
Accélérateur	1 »	

Nous avons choisi un certain nombre d'accélérateurs du type guanidine, thiazole, dithiocarbamate, thiurame, xanthate. Deux vulcanisations particulières ont été aussi effectuées : l'une sans aucun accélérateur, l'autre sans soufre, l'accélérateur alors utilisé (disulfure de tétraméthylthiurame) en contenant assez pour assurer l'opération.

Parallèlement à cette étude, nous avons examiné l'influence des conditions de vieillissement, à savoir la température et la ventilation. Le premier de ces facteurs peut évidemment être prépondérant, entraînant une amplification de la nocivité de l'oxygène (102) (104), tandis que l'absence de renouvellement d'air, empêchant l'élimination des peroxydes nocifs formés par l'oxydation, peut aussi jouer un rôle important.

Les cas de plusieurs vulcanisats contenant des sels de fer, cuivre, manganèse, nickel ont également été envisagés.

Nous avons apprécié la dégradation du polymère par les méthodes classiques qui ont fait l'objet de spécifications rigoureuses (15), mais nous ne relaterons ici que l'étude du gonflement thermodynamique du polymère.

Étude du gonflement dans un solvant. — Le gonflement (80) des hauts polymères réticulés est un phénomène bien connu ayant fait l'objet d'un certain nombre de travaux dans le cas du caoutchouc. Ceux-ci ont été effectués surtout par Gee (32) (33) (34) et ont permis de dégager une théorie générale basée sur les principes de la thermodynamique.

Lors du gonflement, le réseau se dilate d'une manière isotrope, les chaînes se tendent et produisent une réaction élastique qui s'oppose à la pénétration des molécules de solvant. Ce mécanisme entraîne une diminution d'entropie du polymère qui peut être calculée en supposant le réseau tendu uniformément suivant trois directions respectivement perpendiculaires.

Par contre, la pénétration du liquide dans le réseau s'accompagnera d'une augmentation considérable de l'entropie du mélange polymère-solvant. En l'absence d'interactions tendant à s'opposer à la miscibilité polymère-solvant, cette variation d'entropie sera suffisamment élevée pour entraîner la dissolution complète du système. Or, dans un polymère réticulé, les liaisons pontales relient les chaînes entre elles et, en conséquence, permettent l'obtention d'un équilibre lorsque la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG_m , due au mélange, sera égale à la variation d'énergie libre d'origine élastique ΔG_e .

Le calcul effectué par Flory et ses collaborateurs (30) (31) fait intervenir la masse moléculaire apparente du vulcanisat M_c , correspondant au nombre de motifs isopréniques compris entre deux liaisons pontales de valence primaire et caractérisant, en fait, le degré de réticulation de la matière.

La formule obtenue, dite de Flory et Huggins, est la suivante :

$$M_c = \frac{\rho V_0 v_r^{1/3}}{L(1 - v_r) + v_r + \mu v_r^2}$$

avec :

- ρ = densité du haut polymère,
- V_0 = volume moléculaire du solvant utilisé,
- v_r = fraction volumétrique du polymère dans le gel gonflé,
- μ = coefficient d'interaction thermodynamique.

Il convient, d'ailleurs, pour obtenir la valeur M_c , d'effectuer une correction portant sur les matières dissoutes durant le gonflement dans le solvant.

L'examen de cette formule permet de constater qu'une diminution de la fraction volumétrique v_r du haut polymère dans le gel gonflé, c'est-à-dire, en fait une augmentation du gonflement, est la conséquence d'une augmentation de M_c , c'est-à-dire du nombre de maillons isopréniques entre deux pontages successifs.

Ainsi, l'étude de la variation du gonflement d'un polymère conduit à évaluer la variation du nombre de motifs compris entre deux liaisons transversales. Plus généralement, la détermination précise du gonflement de la substance subissant une oxydation ou toute autre réaction chimique permet d'apprécier les modifications présentées par le degré de réticulation de la matière. Celui-ci doit être sous la dépendance de l'intensité de la dégradation subie, le terme dégradation étant pris dans un sens général correspondant soit à des scissions, soit à des pontages formés au cours du vieillissement à l'oxygène.

Mais il est absolument essentiel de noter que, dans le cas des scissions, celles-ci ont la même conséquence du point de vue valeur du M_c quelle que soit leur nature, c'est-à-dire qu'elles se produisent au hasard le long des chaînes ou sur les pontages intermoléculaires formés au cours de la vulcanisation.

La création d'un pont supplémentaire entre deux chaînons diminuera évidemment la valeur de la masse moléculaire apparente. De plus, tous les segments d'un réseau de ce type sont statistiquement (et non chimiquement) équivalents du point de vue conséquence de leur scission.

En conclusion, la détermination du gonflement d'un échantillon ayant subi une dégradation donnée permet d'apprécier les modifications du réseau, soit relâchement, soit réticulation, mais en aucun cas ne permet de préciser la position des scissions ou coupures subies (scissions au hasard le long des chaînes ou destruction des liaisons pontales).

On conçoit, malgré tout, que cette méthode puisse s'appliquer tout particulièrement à notre étude. La manifestation de la dégradation fluidifiante d'un vulcanisat qui se traduit normalement par l'apparition d'une adhésivité superficielle plus ou moins intense peut être considérée ainsi comme un phénomène de surface, mais il est vraisemblable que ce mode particulier de vieillissement correspond à une transformation interne importante de l'état du réseau, qu'il serait ainsi possible de mettre en évidence par ce procédé sensible.

Résultats.

Nous n'entrerons pas dans les détails de ces essais à caractère essentiellement systématique et qui ont fait, d'ailleurs, l'objet d'une publication (16). Nous résumerons simplement les remarques principales qui s'en dégagent :

— L'accélérateur utilisé pour la vulcanisation est prépondérant dans

l'orientation du vieillissement vers la dégradation fluidifiante. Ainsi les mélanges accélérés par des guanidines présentent toujours l'effet de fluidification alors que les thiazoles et les thiurames permettent de l'éviter. La structure du réseau, probablement spécifique de l'accélérateur, semble donc bien conditionner le processus de dégradation. Le vulcanisat ne contenant aucun accélérateur présente un phénomène intense de fluidification.

— Les essais qui semblent les plus favorables pour la reproduction artificielle du phénomène sont ceux effectués sans ventilation à 80°. Il semble que les conditions de vieillissement jouent un rôle primordial dans le mécanisme de fluidification, car une forte élévation de température détermine l'apparition de la dégradation fluidifiante pour des vulcanisats contenant des accélérateurs permettant normalement de l'éviter. L'addition de sels métalliques particuliers peut entraîner l'apparition d'une intense fluidification.

— Enfin, il est essentiel de noter que la manifestation de la dégradation fluidifiante est toujours accompagnée d'une forte augmentation du gonflement dans les solvants. Si, en début d'apparition la fluidification constitue un phénomène de surface, la masse entière du polymère vulcanisé est ensuite rapidement et complètement affectée.

Cet accroissement du gonflement indique de façon à peu près certaine que ce phénomène correspond à une destruction intensive du réseau sans qu'il soit toutefois possible de préciser par cette méthode si les scissions oxydantes et thermiques intéressent les portions de chaîne de l'hydrocarbure caoutchouc se trouvant entre les ponts, ou ces ponts eux-mêmes, ou les points de jonction des ponts sur les chaînes.

Nous compléterons ces dernières considérations par l'évaluation du M_c correspondant à trois mélanges accélérés respectivement par la diphénylguanidine, le mercaptobenzothiazole et le disulfure de tétraméthylthiurame et qui présentent des comportements différents vis-à-vis du vieillissement. Seul le premier est susceptible de subir la dégradation fluidifiante dans les conditions de vieillissement à 80°.

Signalons que les résultats de ce calcul, représentés par la figure 1, ne sont donnés qu'à titre indicatif, car si l'on peut admettre que la valeur du M_c est en relation directe avec le gonflement, il semble, à l'heure actuelle, que cette valeur n'a pas une signification absolument rigoureuse. De récentes études (14) (65) (66) ont montré, en effet, que certaines corrections étaient nécessaires pour l'interprétation exacte de la formule signalée précédemment :

$$M_c = \frac{\rho V_0 \nu_r^{1/3}}{L(1 - \nu_r) + \nu_r + \mu \nu_r^2}$$

Malgré cela, les courbes de la figure 1 donnent une idée des variations du nombre de motifs isopréniques compris entre deux ponts consécutifs, pour les divers mélanges considérés.

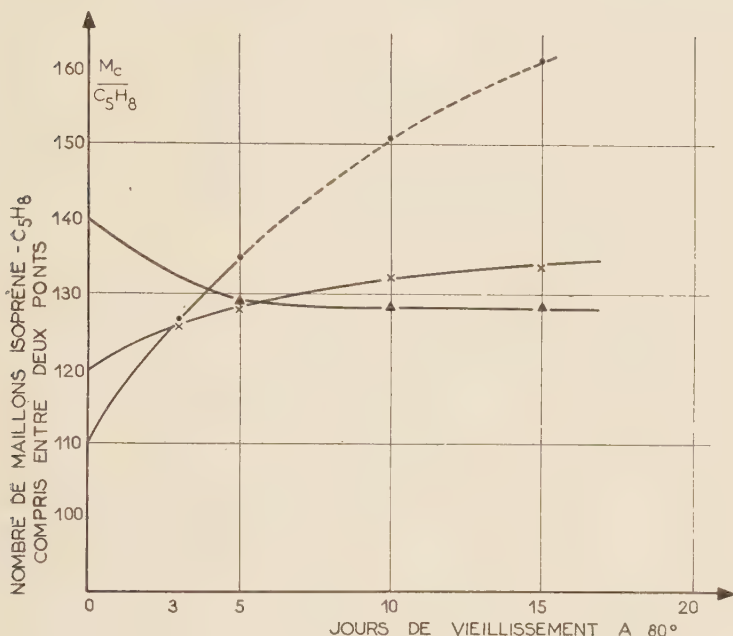


Fig. 1. — Variation du degré de réticulation de vulcanisats accélérés différemment.

- Vulcanisat accéléré à la diphénylguanidine.
- ▲— Vulcanisat accéléré au mercaptobenzothiazole.
- ×— Vulcanisat accéléré au disulfure de tétraméthylthiurame.
- — — Apparition de l'adhésivité superficielle.

Nous constatons que ce nombre paraît augmenter assez fortement dans le cas du vieillissement d'un vulcanisat à la diphénylguanidine et d'une façon beaucoup moins importante pour le disulfure de tétraméthylthiurame, alors qu'en présence de mercaptobenzothiazole cette valeur diminue au contraire.

Cela illustre bien le fait qu'une dégradation particulièrement intense du réseau tridimensionnel semble être en relation avec l'apparition de la fluidification.

Avant d'essayer de préciser la nature des scissions responsables de cette dégradation, il nous a semblé utile de compléter les renseignements tirés des mesures du gonflement par une étude plus approfondie de la variation du degré de réticulation.

CHAPITRE II

Étude du module d'Young.

Nous avons jugé intéressant d'essayer d'établir une corrélation entre les résultats fournis par une méthode basée sur la pénétration d'un solvant entre les chaînes moléculaires, et ceux obtenus à partir de mesures beaucoup plus directes des propriétés de la matière à l'état sec. Nous pensons à l'étude des courbes force/allongement,

La théorie statistique de l'élasticité a permis d'établir une formule donnant la force nécessaire à l'extension d'un réseau en fonction de l'allongement atteint (module) et de la densité de sa réticulation. Soit :

$$f = SKT \left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right]$$

avec :

f = tension nécessaire à l'obtention de la longueur l à partir de la longueur initiale l_0 ,

S = nombre de segments moléculaires par unité de volume supportant la tension,

K = constante de Boltzmann.

T = température absolue.

L'intervalle de validité de cette équation dépend en grande partie du degré de vulcanisation. Un élastomère légèrement vulcanisé possède des segments de chaîne assez longs pour que la distribution de probabilité soit valable jusqu'à de fortes élongations. Au contraire, un polymère à degré de réticulation élevé présentera des segments de chaîne trop courts pour que cette formule soit vérifiée aux grands allongements, car une molécule courte atteindra plus vite qu'une portion de chaîne longue son maximum d'élongation. Et lorsqu'un nombre appréciable de molécules s'approche de cette longueur maximum, la tension externe devient beaucoup plus grande que celle prévue par cette équation.

Autrement dit, dans le cas d'un polymère normalement vulcanisé, pour que l'étude des relations tension/allongement puisse permettre de tirer les indications valables quant au degré de réticulation de la matière, il est absolument nécessaire de travailler à des allongements

très faibles ne dépassant pas, en règle générale, 50 p. 100. Dans ce cas, on peut admettre, d'après la formule précédente que pour un taux d'élongation donné, plus la tension externe est importante, c'est-à-dire plus le module est élevé, plus le degré de rétication est lui-même important.

Il est évidemment possible de déterminer pour les différents échantillons la tension nécessaire à l'obtention d'un allongement donné, choisi arbitrairement dans le domaine précité (module à x p. 100) ; mais nous avons été ainsi amenés à considérer logiquement le plus intéressant de ces modules, celui qui correspond à une transformation élémentaire de la matière, à savoir le module d'Young.

Le module d'Young d'extension est défini mathématiquement par la relation :

$$Y = \frac{Pl}{\pi r^2 s} \quad (1)$$

où :

P = charge appliquée au fil de longueur l et de section r lorsque celui-ci subit une élongation s .

On trouve dans la littérature quelques publications concernant les mesures du module d'Young dans les polymères, soit par flexion, soit par compression (43) (57) (59) (84), mais il ne semble pas que ces recherches aient été effectuées dans le but d'apprécier le degré de rétication de la matière.

Dans notre cas, l'évaluation du module d'Young d'extension devrait pouvoir s'effectuer par une série de déterminations de l'allongement subi par le caoutchouc en fonction des charges différentes appliquées, celles-ci étant évidemment très faibles.

D'après la formule (1), le module d'Young pourrait être également défini par :

$$Y = \frac{1}{A_0} \frac{df}{dl} \times l_0 \quad (2)$$

avec :

A_0 = section de l'éprouvette,

dl = allongement obtenu lorsque l'échantillon est soumis à la force df ,

l_0 = longueur initiale.

Or, $\frac{df}{dl}$ représente la pente de la fonction force/allongement et il apparaît nécessaire que cette fonction soit linéaire dans la zone des faibles allongements pour permettre la détermination précise du module d'Young.

Ce domaine des très faibles élongations a été très peu étudié et il était donc indispensable de préciser la nature de la fonction force allongement dans cette zone afin de pouvoir apprécier la possibilité d'étude

ultérieure des modules d'Young par la détermination rigoureuse de la pente df/dl .

Pour réaliser ces travaux, nécessitant l'évaluation de très faibles variations de longueur, sous de faibles charges, un appareillage spécial s'imposait.

Nous avons réalisé un montage, constitué par un support auquel est fixé verticalement une éprouvette à l'aide d'une mâchoire permettant un réglage soigné de la verticalité. Les poids de l'ordre du gramme sont suspendus à cette éprouvette par l'intermédiaire d'un étrier inférieur très léger.

L'allongement dl de l'éprouvette soumise à la force df est déterminé au cathétomètre (ainsi que la longueur l_0) par visées du déplacement de deux repères tracés sur le caoutchouc, ces repères étant constitués par des points dont les dimensions ne dépassent pas $20\ \mu$.

La section A_0 de l'éprouvette est évaluée au microscope à faible grossissement par moyenne de différents pointages effectués le long de celle-ci avec un oculaire micrométrique.

Résultats.

L'étude de la fonction force/allongement fut d'abord effectuée avec un mélange accéléré à la diphénylguanidine (DPG). La courbe obtenue est représentée sur la figure 2.

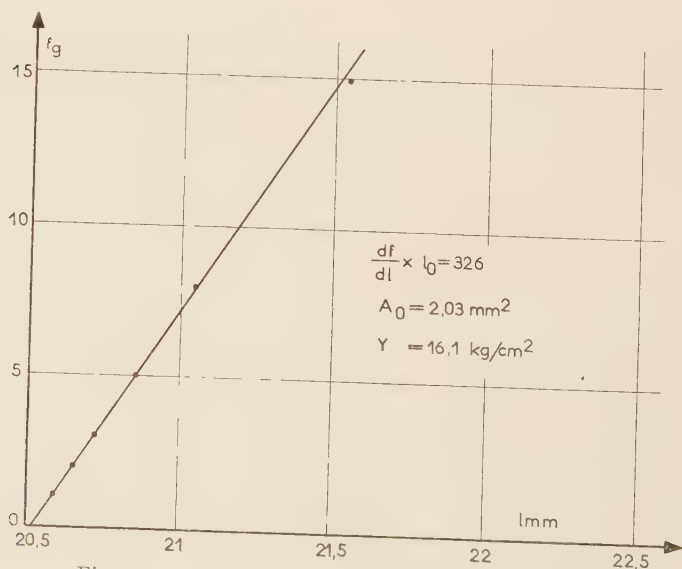


Fig. 2. — Relation entre la force et l'allongement.
Vulcanisat accéléré à la diphénylguanidine.

Nous constatons que cette fonction est bien linéaire, tout au moins jusqu'à un allongement de l'ordre de 4-5 p. 100. Ceci doit donc permettre la détermination précise du module d'Young.

Le calcul de ce module, effectué par la formule (2), fournit, à la précision du graphique près, une valeur de :

$$Y = 16,1 \text{ kg/cm}^2.$$

Un essai de reproductibilité a montré que cette méthode permettait une précision de l'ordre de $\pm 0,2 \text{ kg/cm}^2$.

Nous avons déterminé sa valeur pour deux autres vulcanisats présentant, comme nous l'avons vu précédemment, des comportements différents vis-à-vis de la dégradation fluidifiante par rapport à la diphénylguanidine, à savoir un mélange accéléré au mercaptobenzothiazole et l'autre au disulfure de tétraméthylthiurame. Les valeurs correspondantes du module sont :

$$Y = 12,3 \text{ kg/cm}^2 \text{ pour le vulcanisat à base de mercaptobenzothiazole (MBT),}$$

$$Y = 12,7 \text{ kg/cm}^2 \text{ pour le vulcanisat à base de disulfure de tétraméthylthiurame (DTMT).}$$

Le but de cette étude étant l'appréciation des variations du module d'Young au cours de la dégradation subie, nous avons donc soumis ces mêmes échantillons à un vieillissement sans ventilation à 80° durant une vingtaine de jours. Les déterminations du module furent effectuées tous les 5 jours.

Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau I.

TABLEAU I

Durée de vieillis- sement Accélé- rateur	0 jour		5 jours		10 jours		15 jours		20 jours	
	Y kg/cm ²	Pertes p. 100	Y	P p. 100	Y	P p. 100	Y	P p. 100	Y	P p. 100
DPG	16,1	0	10,2	37	8,3	48	8	50	8,5	46
MBT	12,3		13,1	— 6	14	— 14	14,1	— 15	13,8	— 12
DTMT	12,7		10,8	15	10,1	20	10,4	18	9,6	25

Interprétation.

Nous constatons, pour un mélange n'ayant subi aucun vieillissement, que la valeur du module d'Young dépend de l'accélérateur utilisé. Celle-ci est nettement plus élevée pour un accélérateur du genre guanidine que pour le mercaptobenzothiazole ou le disulfure de tétraméthylthiurame, ces derniers possédant des modules très voisins, celui du disulfure de tétraméthylthiurame étant légèrement plus faible.

La diphénylguanidine posséderait donc la faculté de déterminer un degré de réticulation plus élevé que le thiazole, les conditions de vulcanisation restant les mêmes.

Si maintenant nous considérons les variations de ce module au cours du vieillissement, nous constatons que celles-ci sont nettement différentes dans les trois cas envisagés.

Le module d'Young du mélange accéléré à la diphénylguanidine diminue constamment jusqu'à présenter une perte de l'ordre de 50 p. 100 et manifeste ensuite une très légère augmentation si le vieillissement se poursuit. Celui correspondant au mercaptobenzothiazole augmente faiblement au cours du temps pour amorcer ensuite une diminution. Enfin, le module du mélange accéléré au disulfure de tétraméthylthiurame présente une diminution constante mais beaucoup moins intense que celle qui correspond à la diphénylguanidine.

Si, comme nous l'avons admis précédemment, la valeur de ce module est en relation avec le degré de réticulation, nous devons alors considérer que la dégradation subie par ces trois mélanges a pour effet de diminuer très nettement le degré de réticulation du vulcanisat à base de guanidine, beaucoup moins intensément dans le cas du thiurame et, au contraire, d'augmenter légèrement la réticulation du mélange accéléré au thiazole, pendant une certaine durée de vieillissement tout au moins.

Nous observons ainsi que les variations du module d'Young au cours du vieillissement recoupent parfaitement les résultats obtenus par les mesures de gonflement.

En conclusion les méthodes d'appréciation du degré de réticulation de la matière à partir de la détermination du gonflement ou de l'évaluation du module d'Young sont en excellente corrélation et permettent aussi bien l'obtention de résultats significatifs.

Il apparaît de façon nette que le comportement vis-à-vis du vieillissement d'un mélange donné dépend, pour une très large part, de l'accélérateur utilisé puisque ces deux méthodes révèlent de manière indiscutable l'évolution tout à fait différente du degré de réticulation correspondant à trois accélérateurs.

Cela montre également que le phénomène de la dégradation fluidifiante est bien en relation directe avec la plus ou moins bonne conser-

vation de la rétication initiale puisque de ces trois mélanges, le seul qui manifeste le phénomène est celui qui subit le relâchement tridimensionnel le plus intense.

Notons qu'évidemment l'étude du module d'Young d'un vulcanisé donné ne permet pas plus que l'évaluation du gonflement, l'appréciation de la nature des liaisons atteintes, dans le cas d'une destruction du réseau.

Il nous a donc semblé nécessaire de tenter d'élucider le mécanisme de la fluidification du point de vue de la nature des scissions produites (pontages ou maillons isopréniques). Nous venons de voir que la nature de l'accélérateur oriente la structure du réseau vers des formes résistant plus ou moins à la dégradation et ceci, vraisemblablement par la création de liaisons pontales spécifiques. Or, il existe une méthode permettant d'apprécier la stabilité des liaisons d'un réseau vis-à-vis de la dégradation thermique ou oxydante, basée sur le principe de la relaxation de tension.

CHAPITRE III

Étude de la relaxation de tension.

Principes généraux.

Le phénomène de relaxation du caoutchouc peut se définir de la manière suivante : une éprouvette maintenue à elongation constante, à température donnée, manifeste une diminution de la tension initiale au cours du temps, diminution dont l'intensité est fonction de la nature du mélange et de la température à laquelle est soumis l'échantillon. A la limite, l'éprouvette demeurera à l'allongement considéré sans qu'une tension soit nécessaire pour l'y maintenir.

Considérations théoriques. — Si l'on veut approfondir le phénomène de relaxation de tension au cours du temps, il est nécessaire de considérer les théories concernant les structures des élastomères caoutchoutiques et la théorie générale de l'élasticité (27) (61) (64) (76) (83) (87) (88) (89) (90) (102).

Lorsqu'on étire une éprouvette de caoutchouc à température donnée, deux catégories de phénomènes peuvent se produire : une destruction des liaisons secondaires dues aux forces de Van der Waals par exemple et une détérioration des liaisons de valences primaires, c'est-à-dire des liaisons chimiques. On considère, comme nous l'avons vu, que cette dernière destruction s'effectue sous la forme de scissions oxydantes qui

ont pour conséquences des coupures, soit de doubles liaisons, soit aussi de pontages intermoléculaires s'il s'agit de caoutchouc vulcanisé. Dans ce cas, bien qu'il soit difficile de déterminer l'emplacement des scissions, on peut logiquement considérer qu'elles s'effectueront aux points possédant l'énergie d'activation la plus faible.

La destruction des forces de Van der Waals pourra être mise en évidence dans un domaine de températures relativement faibles, les scissions oxydantes ou thermiques ne se produisant alors qu'en nombre très restreint. Par contre, à plus haute température, à partir de 70° environ, le premier phénomène étant trop rapide pour être appréciable, c'est la thermooxydation qui pourra être examinée.

D'une manière générale, en application de ces considérations, on définit deux domaines principaux où s'exercent les phénomènes de relaxation (88).

La théorie statistique concernant les relations thermodynamiques des systèmes visco-élastiques permet de déduire la formule (1) que nous avons indiquée précédemment :

$$f = SKt \left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

En toute rigueur, cette formule doit être rectifiée en considérant les deux catégories de liaisons physiques et chimiques définies précédemment. Elle s'écrit alors :

$$f = (s_1 + s_2)kT \left[l/l_0 - (l_0/l)^2 \right] \quad (2)$$

avec :

s_1 = nombre de chaînes par unité de volume terminées aux deux extrémités par des liaisons primaires ;

s_2 = nombre de chaînes par unité de volume terminées par au moins une liaison secondaire.

Mais, aux températures supérieures à 70°, domaine de la relaxation que nous considérerons seul, le terme s_2 peut alors être négligé très rapidement après la mise sous tension.

On peut poser pour le phénomène d'autoxydation :

$$-\frac{ds_1}{dt} = k's_1 \quad (3)$$

ou k' = constante cinétique de réaction telle que :

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F/RT} \quad (4)$$

avec :

k = constante de Boltzmann,

h = constante de Planck,

ΔF = énergie libre d'activation par molécule,

R = constante des gaz parfaits.

On a par intégration de (3) et substitution dans (1) :

$$f = s_{1,0} e^{-k't} k' T \left[\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right] \quad (5)$$

ou encore :

$$f = f_0 e^{-k't}. \quad (6)$$

Nous verrons plus loin que cette équation correspond en réalité à une conception simplifiée de la relaxation chimique.

Application de la relaxation à l'étude du vieillissement du caoutchouc. Relaxation continue et discontinue. — En considérant la formule (6) nous constatons que le rapport de la tension instantanée à la tension initiale ne fait intervenir, théoriquement, que la valeur de k' , constante cinétique de la réaction. Or, celle-ci ne dépend elle-même, d'après la formule (4), que de la température et de l'énergie d'activation moléculaire du haut polymère envisagé. Cette énergie libre d'activation peut correspondre ici, en fait, à une énergie de rupture des liaisons chimiques de valence primaire. On conçoit ainsi que plus cette énergie nécessaire à la rupture des liaisons sera faible, plus la relaxation de tension sera importante à une température donnée.

Il est également logique de considérer qu'un mélange sera d'autant plus facilement dégradé par action thermique ou oxydante que les liaisons chimiques de son réseau seront moins solides. En conséquence, l'intensité de relaxation d'un mélange permet de prévoir son comportement au vieillissement et ceci d'autant plus que les mesures de relaxation sont effectuées à températures supérieures à 70° et constituent ainsi en elles-mêmes un essai de vieillissement à la chaleur.

L'étude en « continu » de la relaxation (épreuves maintenues continuellement à la même elongation) est intéressante en ce sens que cette relaxation n'est pas modifiée par la formation, toujours possible, au cours du vieillissement, de liaisons pontales. En effet, ces ponts sont créés sur des chaînes déjà relaxées ou en tout cas étendues et ainsi ne participent pas à la tension instantanée. L'importance de la relaxation ne dépend alors que du nombre de scissions produites dans la matière en un temps donné.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne la relaxation « discontinue ». Dans ce cas l'éprouvette est étirée périodiquement (toutes les 2 ou 3 heures par exemple) à allongement déterminé et relâchée entre les extensions une fois la mesure effectuée. En toute rigueur, il est nécessaire de travailler dans les mêmes conditions de température et d'allongement que celles des essais en « continu ». Il est alors très intéressant de comparer les mesures de relaxation continue d'une part et discontinue d'autre part.

En effet, les pontages formés au cours du vieillissement qui n'influent pas sur la relaxation continue sont créés dans le deuxième cas sur des

chaînes au repos et, en conséquence, participent à la tension à laquelle sont soumises périodiquement les éprouvettes. Ainsi, la comparaison des courbes de relaxation continue et discontinue doit permettre d'apprécier la formation de ponts intermoléculaires au cours du vieillissement.

D'autre part, il est possible, en application des formules mathématiques de la relaxation, de déduire de ces mesures l'énergie d'activation moyenne d'un haut polymère donné (74) (88).

D'une manière générale, l'étude de la relaxation d'un vulcanisat doit permettre d'obtenir des précisions, quant à la nature du réseau tridimensionnel, sa tenue vis-à-vis de la chaleur et de l'oxygène, ainsi que son mécanisme de vieillissement.

Appareil de mesure. Mise au point d'un relaxomètre.

Pour effectuer ces mesures de relaxation, il était indispensable de disposer d'un appareil suffisamment sensible et fidèle, doté, si possible, d'un système d'enregistrement graphique.

Nous avons trouvé dans la littérature la description de quelques relaxomètres, mais ceux-ci ne permettent pas, généralement, l'enregistrement des variations de la relaxation et la détermination de la relaxation discontinue (1) (3) (4) (20) (24) (55) (58) (68) (70) (74) (88) (91).

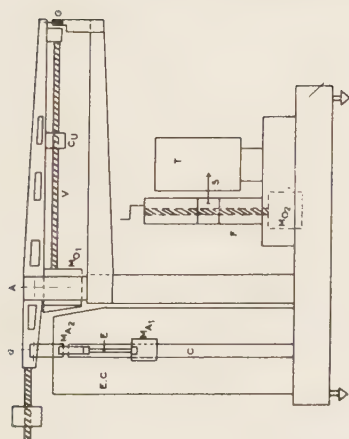
Nous avons donc mis au point, en collaboration avec les services techniques de l'I. F. C., un relaxomètre muni d'un dispositif d'enregistrement continu de la relaxation de tension.

Cet appareil qui a fait l'objet d'une publication détaillée (17) est représenté sur la photographie et le schéma A-B (voir Planche hors texte). Il est constitué essentiellement par une balance dont les bras de fléau sont asymétriques. Un système permet d'allonger l'éprouvette (E) et de la maintenir à une élongation déterminée sur une colonne (C) entre deux mâchoires (Ma_1) et Ma_2).

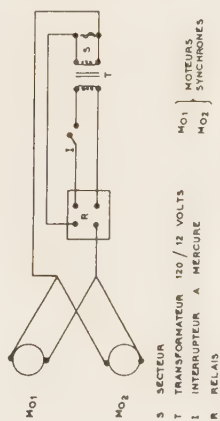
L'ensemble éprouvette-mâchoires-colonne graduée est enfermé dans une enveloppe chauffante (EC) dont la température est réglée à 1° près grâce à un régulateur d'énergie.

L'équilibre est réalisé, dès l'extension de l'éprouvette, à l'aide d'un curseur (Cu) que l'on peut déplacer le long d'une vis sans fin (V) et en face des graduations du fléau. A l'extrémité de ce fléau un fil de platine recourbé permet l'établissement d'un contact électrique très sensible en plongeant dans un godet de mercure (G).

L'éprouvette ayant été étirée et l'équilibre établi, une baisse de tension du caoutchouc amènera le fil de platine à effleurer la surface du mercure. Le contact déclenché ainsi met en marche, par l'intermédiaire d'un transformateur et d'un relais (schéma B), deux moteurs (Mo_1) et (Mo_2). Le premier (Mo_1) en faisant tourner la vis (V) ramène le curseur vers l'axe du fléau ce qui rétablit aussitôt l'équilibre et coupe le



A SCHÉMA DU RELAXOMÈTRE



B MONTAGE ÉLECTRIQUE DU RELAXOMÈTRE

Schéma A-B du relaxomètre
à enregistrement continu.

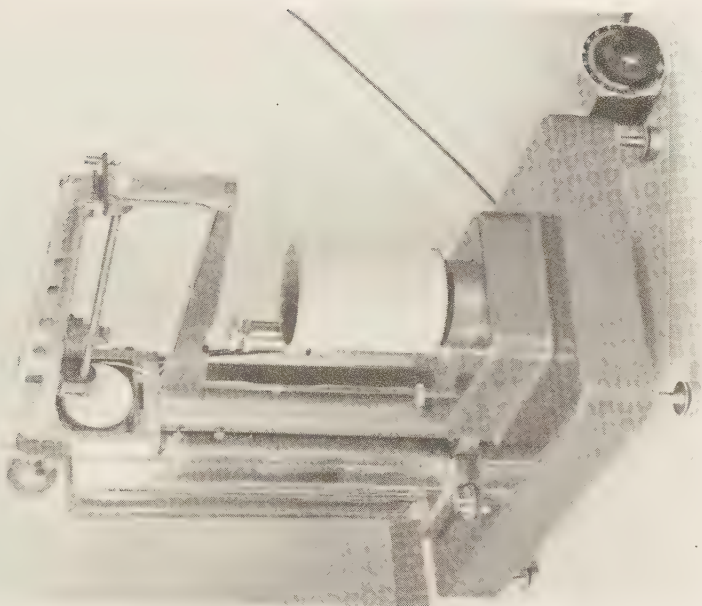


Photo : Relaxomètre à enregistrement continu.

circuit en décollant le fil de platine. Le deuxième moteur (Mo_2) est synchronisé avec le premier. En suivant exactement les impulsions de celui-ci il permet le déplacement d'un stylet (S) sur un tambour enregistreur (T) par rotation d'une vis située à l'intérieur d'un fourreau (F). Un système de débrayage permet de ramener le stylet à zéro, entre chaque nouvelle détermination.

La courbe obtenue sur le tambour muni d'une minuterie à 48 heures présente une infinité de très faibles paliers qui lui donnent l'allure d'une courbe continue.

Nous avons également effectué les essais de relaxation discontinue avec cet appareil. Il suffit d'allonger périodiquement l'éprouvette située dans l'enveloppe chauffante et de déterminer la tension obtenue en déplaçant à la main le curseur (Cu) sur la vis (V). Ceci présente l'avantage de pouvoir travailler dans des conditions identiques à celles des essais continus.

Application de la méthode de relaxation à l'étude de la dégradation fluidifiante.

Relaxation continue et discontinue de mélanges présentant des comportements différents vis-à-vis de la fluidification. — Cette étude de la dégradation fluidifiante, par la relaxation, qui a fait l'objet d'une publication (18), a été abordée en considérant le cas de deux vulcanisats présentant des comportements différents vis-à-vis de ce phénomène, à savoir, d'une part celui accéléré à la diphénylguanidine, d'autre part celui contenant du mercaptobenzothiazole.

Les relaxations continues et discontinues de ces échantillons ont été mesurées à 100° et 50 p. 100 d'élongation. Ces conditions ont été les mêmes pour la plupart de nos essais.

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 3. Nous avons porté en abscisses le temps de chauffage de l'éprouvette et en ordonnées le rapport $\frac{f}{f_0}$ p. 100 de la tension instantanée à la tension initiale. Plus ce rapport est faible, plus la relaxation est importante.

Relaxation continue. — Nous constatons que les relaxations continues de ces deux échantillons sont différentes. La relaxation du mélange à base de diphénylguanidine est beaucoup plus rapide. Si nous définissons la « vie moyenne » comme étant le temps nécessaire à l'obtention d'une perte de tension de 50 p. 100 (70) nous constatons que dans le cas de la diphénylguanidine celle-ci est d'environ 5.30 h alors que pour le mélange accéléré au mercaptobenzothiazole elle est d'environ 24 heures. Notons que la reproductibilité des essais est de l'ordre de 4 p. 100.

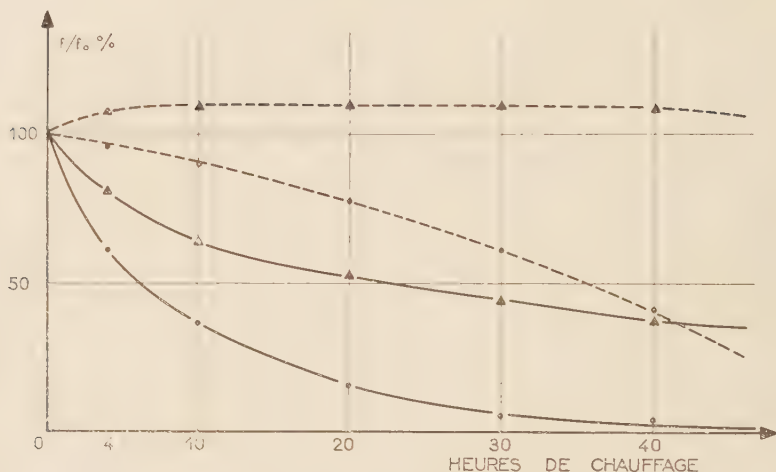


Fig. 3. — Relaxations « continues » et « discontinues » de deux vulcanisats présentant des comportements différents au vieillissement.

- Relaxation continue.
- - - Relaxation discontinue.
- Vulcanisat accéléré par la diphénylguanidine.
- ▲— Vulcanisat accéléré par le mercaptobenzothiazole.

Ainsi les scissions moléculaires semblent être beaucoup plus nombreuses, en un temps donné, dans un vulcanisat accéléré à la diphénylguanidine, et les conditions de vieillissement étant rigoureusement les mêmes, il semble donc que ce dernier accélérateur soit promoteur d'une structure de vulcanisation plus sensible à l'oxydation que celle formée par le mercaptobenzothiazole.

Relaxation discontinue. — L'examen des courbes de relaxation discontinue fait ressortir pour le vulcanisat accéléré à la diphénylguanidine un rapport $\frac{f}{f_0}$ p. 100 plus élevé que celui correspondant aux essais en continu. Ce résultat indique une formation de liaisons au cours du chauffage. Les théories sur le vieillissement du caoutchouc prévoient, comme nous l'avons signalé précédemment, cette création de liaisons pontales au cours du temps, soit par l'oxygène, soit par polymérisation.

Dans le cas du vulcanisat accéléré au mercaptobenzothiazole, non seulement les courbes « continue » et « discontinue » s'écartent, mais encore la tension instantanée subit une légère augmentation au cours de l'essai discontinu. On peut dire qu'il se produit un phénomène inverse de celui de la relaxation, tout au moins au début du vieillisse-

ment. L'écart observé pour $\frac{f}{f_0}$ p. 100 entre les deux sortes de relaxation est, après 40 heures, égal à 40 pour le vulcanisat à base de diphénylguanidine et atteint 71 pour celui contenant du mercaptobenzothiazole. Il semble donc que la formation de liaisons transversales soit particulièrement intense dans ce dernier cas, ce qui peut faire songer à une évolution de la structure initiale sous l'influence, par exemple, d'une vulcanisation ultérieure.

En conclusion, l'étude de la relaxation révèle des différences essentielles entre les deux vulcanisats qui présentent des comportements différents vis-à-vis de la dégradation fluidifiante. *A priori*, les structures initiales de vulcanisation semblent ne pas être les mêmes. Ensuite, il se produit au cours du vieillissement une évolution dépendant aussi de l'accélérateur.

C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de généraliser cette étude à d'autres accélérateurs, afin de préciser la relation entre l'allure de la dégradation et les relaxations continues et discontinues.

Influence du système de vulcanisation sur les relaxations continues et discontinues. Relation entre relaxation et dégradation fluidifiante. — Les expériences précédentes ont dû être complétées par l'étude de quelques-uns des systèmes de vulcanisation envisagés dans la première partie de ce travail, à savoir les systèmes à base de disulfure de tétraméthylthiurame sans soufre, de diéthylthiocarbamate de zinc, de la combinaison (0,5 p. 100 diphénylguanidine + 0,5 p. 100 mercaptobenzothiazole), et aussi par l'examen du vulcanisat caoutchouc-soufre sans accélérateur.

De cet ensemble d'essais que nous avons résumés au tableau II, nous avons tiré les conclusions suivantes :

Relaxation continue. — L'intensité de la relaxation continue présente une décroissance dans l'ordre : caoutchouc-soufre, diphénylguanidine, diéthylthiocarbamate de zinc, combinaison mercaptobenzothiazole + diphénylguanidine, mercaptobenzothiazole, disulfure de tétraméthylthiurame.

La nature de l'accélérateur utilisé a donc une influence essentielle dans la structure du réseau tridimensionnel. Si l'on admet, comme nous l'avons signalé précédemment, que l'énergie de rupture des pontages est en relation avec l'intensité de la relaxation continue, nous devons supposer que la résistance à la dégradation oxydante devient de plus en plus importante dans l'ordre précité parce que les pontages spécifiques de l'accélérateur possèdent une énergie d'activation de plus en plus élevée.

Cette hypothèse concorde avec des travaux effectués récemment (22) et qui ont mis en évidence par des dosages chimiques permettant de

déterminer la nature des ponts intermoléculaires que ceux-ci peuvent être, comme nous l'avons indiqué dans notre introduction, de différents types à savoir : liaisons carbone-carbone, monosulfure, disulfure, polysulfure. Dogadkin et Tarasova ont aussi montré que, d'une façon générale, il existe des différences très sensibles dans les pourcentages de ces différentes catégories de ponts suivant l'accélérateur.

TABLEAU II

Accélérateur utilisé	Vie moyenne en heures	f/f ₀ p. 100 après 40 h « continu »	f/f ₀ p. 100 après 40 h « discontinu »	Différence de f/f ₀ p. 100 continu et discontinu	Temps d'apparition de l'adhésivité superficielle (étuve à 80°)
Soufre sans accélérateur .	3	Après 20 h 5	Après 20 h 55	50	Quelques heures
Diphénylguanidine . . .	5,30 mn	4	43	39	7 jours
Diéthylthiocarbamate de zinc . . .	8	18	58	40	12 jours
Diphénylguanidine + mercaptobenzothiazole . .	16	32	— 2	70	Pas de fluidification
Mercaptobenzothiazole . .	24	38	— 9	71	Pas de fluidification
Disulfure de tétraméthylthiurame. .	Plus de 48	60	96	36	Pas de fluidification

Ainsi, le thiurame qui peut être considéré comme promoteur principalement de liaisons carbone-carbone (75), présente une très faible proportion des autres types de liaisons. Alors que le mercaptobenzothiazole détermine une prédominance de liaisons pontales monosulfure, la diphénylguanidine formerait d'une manière plus accentuée, des ponts du type di- et polysulfure et le vulcanisat caoutchouc-soufre posséderait un réseau contenant un pourcentage plus élevé de liaisons polysulfure.

Ces dosages ont d'ailleurs été complétés par des expériences sur des échanges de soufre radioactif (46) (85) qui ont confirmé ces hypothèses.

Il a été jusqu'ici impossible de déterminer, dans les hauts polymères, les énergies d'activation relatives à ces différents types de liaisons, mais on peut concevoir que ces énergies doivent être différentes et décrois-

santes dans l'ordre carbone-carbone, monosulfure, disulfure et polysulfure. Il est bien évident qu'un accélérateur donné n'est pas promoteur d'un seul type de ponts, mais il semble que le réseau soit constitué par un certain nombre de liaisons pontales constituant un ensemble complexe dont l'énergie d'activation moyenne doit dépendre de cet accélérateur.

D'après les résultats de ces dosages chimiques effectués en fonction de la nature de l'accélérateur, il nous semble logique de supposer que l'énergie d'activation moyenne des réseaux doit être décroissante dans l'ordre thiurame, thiazole, guanidine, caoutchouc-soufre. Et nous constatons que les mesures de relaxation continue permettent de retrouver ce classement, ce qui, par ailleurs, confirme aussi les hypothèses selon lesquelles cette relaxation continue serait sous la dépendance de la nature des liaisons pontales.

En considérant maintenant le problème sous l'angle de la dégradation fluidifiante, l'examen du tableau II nous révèle que celle-ci apparaît seulement dans les mélanges contenant des accélérateurs déterminant des réseaux à relaxation rapide.

Le phénomène se produit pour les mélanges caoutchouc-soufre, les vulcanisats accélérés par la diphénylguanidine et le diéthylthiocarbamate de zinc. La dégradation fluidifiante ne se manifeste pas en présence des autres accélérateurs (sauf, comme nous l'avons vu précédemment, si les conditions de vieillissement sont trop sévères).

Il semble donc que les réseaux tridimensionnels présentant une structure à faible « énergie d'activation moyenne » subissent la dégradation fluidifiante au contraire de ceux qui possèdent vraisemblablement un ensemble de liaisons à forte énergie de rupture.

Nous avons apporté une confirmation supplémentaire à cette hypothèse en effectuant la mesure de relaxation continue d'un mélange vulcanisé par un peroxyde. Il est possible, en effet, d'obtenir des vulcanisats de caoutchouc, en l'absence de soufre, au moyen d'un peroxyde et certains travaux ont montré que dans ce cas le réseau tridimensionnel doit être probablement constitué par des liaisons carbone-carbone.

Si l'on admet la théorie exposée précédemment, la vie moyenne obtenue doit être élevée et, d'après les constatations ci-dessus, un tel mélange ne devrait pas présenter le phénomène de fluidification. Ceci a été vérifié. La dégradation fluidifiante n'a pas été obtenue dans les conditions normales de vieillissement et la vie moyenne évaluée est supérieure à celle d'un thiurame.

Si nous supposons toujours que la dégradation fluidifiante est le résultat d'un effondrement intense du réseau, nous devons admettre que, dans le cas d'un mélange ne présentant pas normalement la fluidification mais où elle a été provoquée par un artifice tel qu'une très forte élévation de température où la présence de sels de certains métaux, la vie moyenne en relaxation continue doit être également fortement

diminuée. C'est bien ce que l'on observe si un mélange accéléré au mercaptobenzothiazole est soumis à un essai de relaxation effectué à 130° puisque celui-ci présente alors une vie moyenne de l'ordre de 2 heures au lieu de 24 heures. A cette température, ce vulcanisat présente le phénomène de dégradation fluidifiante. Ce mélange étudié à 100°, mais contenant un sel de fer, provoquant la dégradation fluidifiante, accuse aussi une diminution de la vie moyenne qui passe à 1,30 h.

Relaxation discontinue. — Les différences obtenues entre les relaxations continues et discontinues pour les différents accélérateurs montrent une création de pontages, au cours du vieillissement, beaucoup plus importante dans les cas du mercaptobenzothiazole, et combinaisons mercaptobenzothiazole + diphénylguanidine.

Nous comprenons ainsi les raisons pour lesquelles le mercaptobenzothiazole est susceptible de conférer un vieillissement nettement meilleur que celui observé en présence de diphénylguanidine. En effet, promoteur d'un réseau formé de liaisons d'énergies de rupture élevées, il est ensuite capable de créer au cours du vieillissement un ensemble de pontages de post-vulcanisation qui vient ainsi renforcer le réseau soumis à la dégradation oxydante.

En outre, il est logique de supposer que ces liaisons pontales sont dues au soufre qui, n'ayant pas réagi pendant la vulcanisation, serait susceptible de se combiner ensuite pendant le vieillissement. Nous avons vérifié cette hypothèse en effectuant des dosages de soufre par une méthode classique d'iodométrie (11).

Ainsi, il apparaît que certains accélérateurs sont susceptibles, au cours du vieillissement, de déterminer une formation plus ou moins importante de liaisons pontales à base de soufre. On conçoit aisément que cette réticulation au cours du vieillissement ait une influence sur l'apparition de la dégradation fluidifiante dont l'existence est conditionnée par la résistance globale du réseau.

Étude par la relaxation des moyens de protection contre la dégradation.

Nous venons de voir que le phénomène de dégradation fluidifiante semble être la conséquence d'un effondrement du réseau intermoléculaire dû, en partie, à la destruction des liaisons pontales spécifiques de l'accélérateur employé.

Il est bien évident que la protection contre la fluidification devrait être obtenue si l'action de l'oxygène pouvait être combattue efficacement. Contre l'action oxydante, il est possible d'utiliser un certain nombre d'« antioxygènes », généralement du type amine ou phénol dont le mode d'action est d'ailleurs assez complexe (78) (79).

On doit pouvoir appliquer la méthode de relaxation à l'étude de l'efficacité d'un antioxygène vis-à-vis de la dégradation, puisque la présence de celui-ci, inhibant la nocivité de l'oxygène, doit empêcher les scissions et donc déterminer une augmentation de la vie moyenne.

En examinant les variations de la vie moyenne des vulcanisats en fonction de la nature de l'antioxygène utilisé et en mettant à profit le phénomène de synergie entre phénol-amine signalé par certains auteurs (63), nous avons mis au point une formule donnant des résultats satisfaisants contre la fluidification.

En outre, nous avons étudié la possibilité de protection à partir d'une catégorie de composés appelés « désactiveurs » et dont le type est le mercaptobenzimidazolate de zinc (50) (51) (52) (56).

En utilisant la méthode de relaxation de tension, nous avons pu préciser leur mécanisme d'action, ce qui a fait l'objet d'une note à l'Académie (53) et d'une publication détaillée (54). Ce mécanisme entraîne, au cours du vieillissement, une importante formation de liaisons pontales à base de soufre et à fortes énergies d'activation, qui viennent ainsi renforcer le réseau en cours de dégradation.

Finalement, en combinant l'action d'un couple d'antioxygène à celle du mercaptobenzimidazolate de zinc, nous avons pu établir une formule permettant d'inhiber totalement, dans la plupart des cas, la dégradation fluidifiante des vulcanisats (16).

Nature des scissions produites dans un vulcanisat.

Le problème de la détermination de la nature des scissions dans le caoutchouc vulcanisé a fait, depuis ces dernières années, l'objet de quelques recherches approfondies qui ne permettent pas encore de trancher la question, étant donné leurs résultats discutables et contradictoires.

Shankar (77), Veith (101), Berry (5) et Bevilacqua (6) considèrent que les scissions sont de nature intermoléculaire, c'est-à-dire se produisent au niveau des pontages. En revanche, Horikx (40) ainsi que Tobolsky (92) admettent les scissions intramoléculaires se produisant au hasard le long des chaînes, à l'exclusion des pontages transversaux.

Nos essais personnels nous ont montré que la dégradation fluidifiante est certainement, en grande partie, sous l'influence de la plus ou moins grande fragilité des liaisons intermoléculaires, lesquelles sont sous la dépendance de l'accélérateur utilisé. Ce phénomène n'apparaît, en effet, que dans les cas où l'ensemble des pontages formés par vulcanisation présente une énergie d'activité « moyenne » faible.

Il est théoriquement possible de calculer cette énergie libre d'acti-

tion « moyenne » pour un réseau donné, en appliquant les équations générales de la relaxation :

$$f = f_0 e^{-k't} \quad (1)$$

avec :

$$k' = \frac{kt}{h} e^{-\Delta F/RT} \quad (2)$$

le calcul effectué en considérant la vie moyenne t_{vm} aboutit à la formule :

$$F = RT \operatorname{Log} \frac{kT}{h \frac{1}{t_{vm}} \operatorname{Log} 2} . \quad (3)$$

Mais il est difficile de concevoir une énergie d'activation moyenne d'un réseau donné, celui-ci étant constitué par de trop nombreux éléments susceptibles de réaction vis-à-vis de la dégradation oxydante et thermique. Les interprétations données dans ce sens (67) (70) (74) (88) sont, à notre avis, d'une conception fort délicate sinon erronée.

Nos conclusions penchent en faveur d'une théorie basée sur un mécanisme des scissions de liaisons pontales, mais rien ne permet d'affirmer que les doubles liaisons, par exemple, ne participent pas également à la dégradation oxydante.

Nous sommes plutôt enclin à penser que l'oxygène est susceptible de s'attaquer aussi bien aux pontages intermoléculaires qu'aux doubles liaisons le long des chaînes, en déterminant des scissions. Mais il est bien évident que l'action de l'oxygène est d'autant plus efficace que les points d'attaque sont eux-mêmes plus fragiles. Ainsi, dans un réseau tridimensionnel possédant des pontages à forte énergie de rupture, la dégradation aurait pour effet de couper les chaînes moléculaires au voisinage des doubles liaisons, ainsi qu'un certain nombre de ponts. Alors que si l'action oxydante s'applique à un réseau présentant des points très sensibles tels que liaisons pontales à faibles énergies d'activation, la dégradation détermine encore certainement des coupures de chaînes mais aussi une destruction beaucoup plus importante des ponts intermoléculaires. D'où une vie moyenne nettement moins élevée en relaxation et l'apparition de la dégradation « fluidifiante » par suite de la possibilité de glissements moléculaires et de retour à l'état plastique que ce mécanisme entraîne.

Tout ceci suppose que les longues chaînes constituant le « substrat » caoutchouc initial, présentent la même structure quelque soit l'accélérateur, les différences intervenant au cours de la vulcanisation n'intéressant que les pontages transversaux. Nous verrons plus loin qu'en réalité, il est possible que la structure des chaînes elles-mêmes puisse être influencée par la vulcanisation et dépendre ainsi de la nature de l'accélérateur utilisé.

Cette étude de la relaxation de tension montre que l'application d'une telle méthode physique aux hauts polymères peut rendre de précieux services quant à l'évaluation de leur comportement vis-à-vis de la dégradation thermo-oxydante.

Nous avons considéré qu'il pourrait être utile de préciser les résultats ainsi obtenus, en essayant d'analyser les différentes modifications de structure du réseau lors de l'apparition de la dégradation fluidifiante.

On peut songer, notamment, à apprécier les variations des interactions moléculaires, s'il s'en produit, au sein du polymère. On peut imaginer que l'effondrement du réseau, que nous avons mis en évidence, entraîne une transformation générale des interactions et des degrés de liberté moléculaire.

Or, il nous a semblé possible d'atteindre ces interactions par une méthode indirecte, basée sur la biréfringence d'extension.

CHAPITRE IV

Étude de la biréfringence d'extension.

Considérations théoriques.

Le principe de nos essais repose sur les concepts de la théorie statistique des molécules à longue chaîne ainsi que sur les notions générales de la théorie statistique de l'élasticité.

Segment statistique équivalent et interactions moléculaires. — L'étude des propriétés des chaînes moléculaires a été effectuée par différents auteurs et principalement par Treloar (94).

Nous ne donnerons ici qu'un bref aperçu des résultats auxquels ces travaux ont abouti.

Considérons une des structures en chaîne les plus simples, la molécule de polyéthylène $(CH_2)_n$. Nous pouvons admettre la libre rotation de chaque segment C—C autour de l'axe du segment voisin. Dans ces conditions, si le nombre de segments est grand, la chaîne présentera généralement une forme « statistiquement » pelotonnée plutôt qu'une configuration en zig-zags. Ce « pelotonnement » sera évidemment sujet à des fluctuations continues par suite du caractère thermique désordonné des rotations.

Les recherches théoriques ont amené la détermination d'une expression mathématique de r , distance entre les extrémités de la chaîne. Le calcul effectué en désignant par n le nombre de segments de longueur l conduit à une formule selon laquelle la racine du carré moyen de r est

proportionnelle à la racine carrée du nombre de segments ainsi qu'à la longueur l de l'un de ces segments. Soit :

$$\sqrt{r^2} = l\sqrt{n}. \quad (1)$$

La valeur de l utilisée dans ces calculs correspond à la longueur d'un élément « statistique » et il est parfois possible d'évaluer cette valeur en fonction des longueurs réelles des molécules constituant la chaîne considérée. La détermination de cette liaison « statistique équivalente » des chaînes a été réalisée pour quelques macromolécules classiques, soit à l'aide d'une méthode consistant à déterminer par le calcul et graphiquement la probabilité de distribution des distances r (95) (96) (97) soit à partir de mesures de biréfringence d'écoulement (44). L'étude des propriétés de biréfringence s'est révélée féconde à ce point de vue.

Par ailleurs, il est admis que le degré de « pelotonnement » ou « repliement » des longues chaînes moléculaires doit dépendre de la liberté de rotation des liaisons les unes par rapport aux autres. Si ces libertés sont restreintes par l'existence d'empêchements stériques ou d'interactions moléculaires importantes, on peut considérer alors que le degré de pelotonnement diminuera par suite de la tendance à l'étalement présentée par la longue molécule. En conséquence, la distance entre les extrémités de cette chaîne augmentera ainsi que la valeur absolue du segment statistique équivalent que nous venons de définir et qui est conditionné par cette distance.

En résumé, il semble possible d'apprécier les variations des interactions moléculaires globales d'un réseau par étude des variations de l'élément statistique équivalent du polymère considéré. Toute augmentation de la valeur de cet élément peut être considérée comme l'indice d'une diminution de la liberté rotationnelle des segments moléculaires, conséquence probable d'une augmentation des interactions moléculaires en général, et *vice versa*.

Nous allons exposer maintenant le principe de la détermination de ce segment statistique par la méthode de biréfringence d'extension.

Segment statistique équivalent et biréfringence. — Les bases de la théorie optique ont été apportées par Kuhn et Grun (45) qui considèrent les propriétés d'une longue chaîne moléculaire pelotonnée statistiquement et composée de segments optiquement anisotropes. Ainsi, la chaîne réelle est remplacée, comme nous venons de le voir, par une chaîne idéalisée à segments de longueur l , orientés au hasard. Chacun de ces éléments est supposé anisotrope et caractérisé par les polarisabilités α_1 et α_2 respectivement parallèle et perpendiculaire à sa direction (on désigne par polarisabilité le rapport du moment dipolaire induit à l'intensité du champ électrique composant la lumière). La dif-

férence $\alpha_1 - \alpha_2$ représente l'anisotropie optique du segment statistique équivalent.

Le calcul effectué par Kuhn et Grun dans le but de relier cette anisotropie à la biréfringence d'extension aboutit à la formule suivante :

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) t$$

avec :

n_1 et n_2 = indices de réfraction moyens parallèlement et perpendiculairement à la direction d'extension du polymère ;

$\bar{n}$ = indice de réfraction moyen du polymère au repos ;

k = constante de Boltzmann ;

T = température absolue ;

t = tension appliquée au polymère.

On peut écrire cette expression sous la forme :

$$n_1 - n_2 = Ct \text{ avec } C = \text{constante.}$$

Cette équation montre que la biréfringence d'extension à une température donnée doit être proportionnelle à la tension. La pente C de la droite obtenue est appelée coefficient tensio-optique et dépend de l'indice de réfraction moyen ainsi que de l'anisotropie optique $\alpha_1 - \alpha_2$ du segment statistique équivalent.

Notons que cette formule ne fait pas intervenir le degré de réticulation de la matière, l'anisotropie obtenue correspondant à une chaîne terminée à ses extrémités par les ponts de jonction du réseau.

Remarquons également que cette relation est valable pour une extension simple où le caoutchouc se comporte comme un cristal uni-axial, c'est-à-dire un cristal présentant une symétrie cylindrique par rapport à une direction unique, l'axe optique, et qui est caractérisé par deux indices de réfraction pour la lumière présentant des directions du vecteur électrique respectivement parallèle et perpendiculaire à cet axe optique.

En conclusion, la détermination de la biréfringence du caoutchouc en fonction de l'extension permet l'évaluation d'un coefficient tensio-optique qui conduit lui-même à l'appréciation de l'anisotropie optique de l'élément statistique équivalent de la chaîne.

Si, par ailleurs, l'anisotropie optique de la molécule d'isoprène peut être connue, il est alors possible d'exprimer cet élément statistique équivalent en nombre de maillons isoprène. Or, le calcul de cette anisotropie a été effectué par une méthode théorique indépendante (19).

Par conséquent, nous voyons que l'étude de la biréfringence permet d'atteindre la valeur absolue du segment statistique équivalent, ce qui, comme nous l'avons exposé précédemment, peut nous conduire à une appréciation globale des interactions moléculaires.

S'il se produit, comme nous le supposons, des transformations de la

matière à l'échelle moléculaire lors de l'apparition du phénomène de dégradation fluidifiante, il doit être possible de mettre en évidence ces modifications par l'étude de la biréfringence d'extension en fonction de la durée du vieillissement. Ainsi, à une température donnée, toute augmentation du coefficient tensio-optique du caoutchouc, qui traduit une valeur plus élevée de l'anisotropie optique et, par conséquent, de la longueur du segment statistique équivalent, devrait s'interpréter comme une diminution de la liberté rotationnelle des segments moléculaires et inversement.

Il était donc nécessaire de mettre au point un appareillage permettant la détermination simultanée de la biréfringence et de la tension des échantillons. Comme par ailleurs la dégradation a pour conséquence d'affecter considérablement les propriétés mécaniques des mélanges, il était indispensable de disposer d'une méthode très sensible d'appréciation d'une biréfringence très peu importante correspondant à l'application de faibles charges.

Détermination de la biréfringence. Appareillage.

Il existe différents dispositifs d'étude de la biréfringence des polymères basés notamment sur les principes des compensateurs de Babinet et de Senarmont (72) (98).

Nous avons préféré utiliser une méthode qui nous a semblé plus sensible, conduisant à déterminer la modification d'une vibration rectiligne polarisée, entraînée par la traversée de la matière biréfringente. L'elliptique alors obtenue est analysée par un système quart d'onde et analyseur à pénombre.

Le caoutchouc peut être assimilé à une lame cristalline dont les lignes neutres sont respectivement parallèles et perpendiculaires à la direction d'extension. Or, toute substance biréfringente recevant une rectiligne polarisée à 45° de ses lignes neutres la transforme en une elliptique dont les axes sont également à 45° de ces lignes neutres.

Cette lumière elliptique peut être redressée en une rectiligne que l'on peut facilement repérer. En effet, il suffit d'utiliser la propriété suivante des lames quart d'onde : toute elliptique reçue par un quart d'onde, de telle sorte que les axes de cette elliptique soient confondus avec les lignes neutres de la lame, est transformée en une rectiligne qui fait avec l'axe lent du quart d'onde l'angle β tel que :

$$\beta \text{ radian} = \frac{\varphi}{2}$$

avec φ = différence de phase correspondant au retard optique. On a :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$$

avec λ = longueur d'onde de la radiation utilisée.

Comme $\delta = e(n_1 - n_2)$

avec e = épaisseur de l'échantillon

$n_1 - n_2$ = biréfringence de l'échantillon,

il vient :

$$n_1 - n_2 = \frac{\beta \text{ radian } \lambda}{\pi e}$$

ou encore :

$$n_1 - n_2 = \frac{\beta^0 \lambda}{180 e}.$$

Cette rectiligne peut alors être pointée par la méthode de l'analyseur à pénombre de Laurent. Celui-ci est constitué par un nicol analyseur dont le champ est couvert à moitié par une lame demi-onde. L'une des lignes neutres du demi-onde est très légèrement inclinée sur la direction de la section principale du nicol. L'angle formé α est appelé demi-angle de pénombre. Le champ est ainsi divisé en deux plages séparées par une ligne fine, image du bord de la lame.

Il n'est pas possible d'éteindre simultanément les deux moitiés du champ par rotation du nicol analyseur, mais on peut réaliser avec une grande précision l'égalité de brillance des deux plages, égalité pour laquelle la section principale de l'analyseur coïncide alors avec le plan bissecteur des deux vibrations transmises respectivement par les deux plages. Il est donc possible par cette méthode de mesurer les différents angles β et de déterminer en conséquence la biréfringence Δn avec une grande précision.

La Société Saint-Gobain nous a aimablement prêté un appareil ayant servi à une étude de la biréfringence du chlorure de polyvinyle plastifié (26); mais l'opacité naturelle du caoutchouc nous a imposé d'importantes modifications. Le montage définitif est représenté par le schéma C.

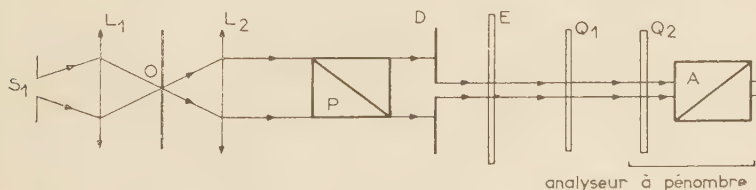


Schéma C. — Montage pour les mesures de biréfringence d'extension.

La source lumineuse utilisée S_1 est une lampe à vapeur de sodium. Une lentille L_1 permet de condenser les rayons en un point O placé au foyer d'une lentille L_2 . Le faisceau cylindrique obtenu est reçu par un polariseur P (prisme de Glazebrook) orienté de telle sorte que la recti-

ligne polarisée soit à 45° de la verticale qui correspond à l'une des lignes neutres du caoutchouc. Cette vibration rectiligne est transmise par l'intermédiaire d'un diaphragme D, au caoutchouc en état d'extension. A la sortie de l'échantillon E, l'elliptique obtenue, dont les axes font toujours un angle de 45° par rapport à la verticale, est reçue par une lame quart d'onde Q_1 et redressée en une rectiligne faisant l'angle β par rapport à l'axe lent de la lame. Cette rectiligne est enfin pointée par un analyseur à pénombre constitué par la lame demi-onde Q_2 et l'analyseur A. L'opacité du caoutchouc oblige à travailler avec un contraste de plage important nécessitant un angle de pénombre assez élevé. Les lames quart d'onde et demi-onde correspondent évidemment à la longueur d'onde de la raie du sodium soit $\lambda = 0,589 \mu$.

Le système dynamométrique qui a été mis au point est très simplement constitué par une mâchoire inférieure fixe et une mâchoire supérieure mobile solidaire du fil sans torsion passant sur une poulie et permettant l'application de charges variables par l'intermédiaire d'un crochet.

La mâchoire inférieure peut être fixée en des positions dépendant de l'allongement de l'éprouvette, de telle sorte que la zone biréfringente étudiée soit sensiblement toujours la même. Il est évidemment nécessaire de déterminer cet allongement avec précision afin de pouvoir apprécier l'épaisseur et la tension réelles de l'échantillon correspondant à une charge appliquée donnée.

Ceci est réalisé à l'aide d'un cathétomètre dont la lunette permet la visée de repères tracés sur l'éprouvette, celle-ci étant fortement éclairée au moyen d'une source lumineuse diaphragmée dont les infra-rouges sont interceptés par un ballon contenant une solution de sulfate de cuivre.

Les échantillons sont découpés à l'emporte-pièce dans des plaques de caoutchouc vulcanisé d'environ 5 à 10 de millimètre d'épaisseur. L'épaisseur initiale de l'éprouvette est mesurée au microscope à faible grossissement. Les essais sont effectués à la température ambiante de 22° , celle-ci restant sensiblement constante.

Par ailleurs, la formule écrite précédemment montre que l'évaluation de l'anisotropie optique de la molécule nécessite la connaissance de l'indice moyen, lequel est susceptible de varier au cours du vieillissement. Les déterminations de cet indice ont été effectuées par réflexion, à la lumière du sodium, à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. L'adhésivité naturelle du caoutchouc permet un contact prisme-échantillon suffisant.

Étude expérimentale.

Nous avons étudié les deux vulcanisats classiques présentant des comportements différents vis-à-vis de la dégradation fluidifiante, c'est-à-dire contenant soit de la diphénylguanidine (DPG), soit du mercap-

tobenzothiazole (MBT). Les formules de mélange restent les mêmes que celles précédemment utilisées.

Les résultats de ces essais, effectués tout d'abord sur deux échantillons non dégradés, puis ensuite sur des éprouvettes ayant subi un vieillissement plus ou moins accentué avec apparition ou non de dégrada-

TABLEAU III

Jours de vieillissement		Coefficient tensio-opt. $C \cdot 10^{10}$ (cm ² /dyne)	Indice moyen	Anisotropie optique de la liaison statistique équival. $(\alpha_1 - \alpha_2) 10^{-24}$ cm ³	Segment statistique équivalent en nombre de maillons isoprène ⁽¹⁾
DPG	0	1,92	1,528	4,41	1,43
	3	1,92	1,628	4,41	1,43
	10	1,82	1,527	4,19	1,36
	17	1,69	1,526	3,89	1,26
	21 (80°) + 3 (100°)	1,47	1,522	3,39	1,10
MBT	0	1,95	1,527	4,48	1,45
	3	1,95	1,528	4,48	1,45
	10	1,95	1,528	4,48	1,45
	17	1,95	1,528	4,48	1,45
	21 (80°) + 3 (130°)	1,29	1,520	2,98	0,96

⁽¹⁾ L'anisotropie optique de la molécule d'isoprène est prise égale à $3,08 \times 10^{-24}$ cm³ (19). On suppose que cette anisotropie ne varie pas au cours du vieillissement. Ceci n'est pas tout à fait exact étant donné la fixation de groupes polaires par oxydation, mais ce phénomène n'intéresse probablement qu'un nombre relativement faible de ces unités isopréniques.

tion fluidifiante, sont rassemblés au tableau III et représentés par les courbes de la figure 4

Nous constatons ainsi que les courbes biréfringence tension des deux vulcanisats non vieillis sont identiques à 2 p. 100 près, ordre de l'erreur expérimentale évaluée par des essais de reproductibilité.

Le calcul du coefficient tensio-optique C donne la valeur $1,92 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyne}$, soit pour l'anisotropie optique du segment statistique équivalent :

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 4,41 \times 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Ces valeurs sont en accord avec les données générales de la littérature concernant la biréfringence du caoutchouc naturel (72) (81) (86) (98). En conséquence, il semble que l'anisotropie optique de l'élément

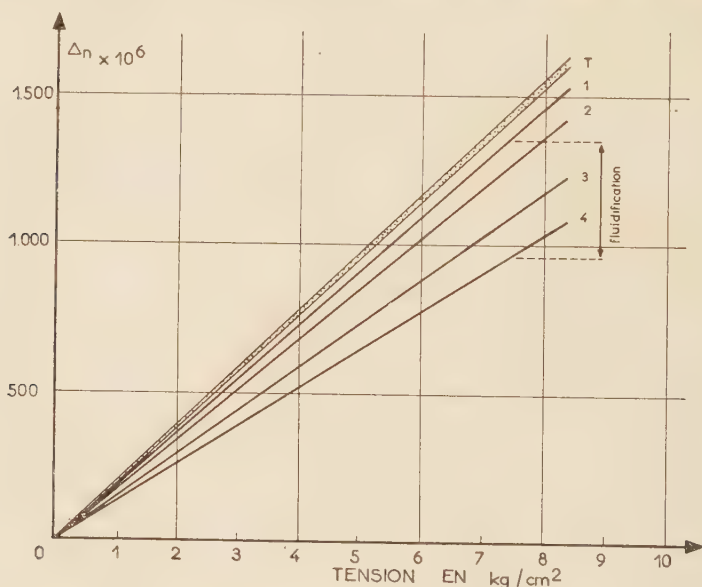


Fig. 4. — Variation de l'anisotropie optique au cours du vieillissement. Mélanges à base de DPG et MBT.

T Vulcanisats non vieillis ;

Vulcanisat au MBT vieilli 3, 10, 17 jours à 80°.

Vulcanisat à la DPG vieilli 3 jours à 80°.

1 Vulcanisat à la DPG vieilli 10 jours à 80°.

2 Vulcanisat à la DPG vieilli 17 jours à 80°.

3 Vulcanisat à la DPG vieilli 21 jours à 80° + 3 jours à 100°.

4 Vulcanisat au MBT vieilli 21 jours à 80° + 3 jours à 120°.

statistique équivalent soit caractéristique non de la nature du mélange et de sa structure réticulée mais de la constitution même des chaînes du polymère.

Les essais de vieillissement ont d'abord été effectués à 80° en étuve non ventilée durant 17 jours. On constate alors que dans le cas de la diphenylguanidine l'anisotropie optique $\alpha_1 - \alpha_2$ subit une légère dimi-

nution très nettement au-delà des limites d'erreur puisque celle-ci atteint 12 p. 100. En présence de mercaptobenzothiazole, au contraire, il ne semble pas y avoir de modification des valeurs initiales de l'anisotropie.

Nous avons alors jugé utile d'intensifier la dégradation fluidifiante du mélange à la diphénylguanidine en soumettant les échantillons à une température de 100° durant 3 jours, et aussi, de provoquer la fluidification du vulcanisat au mercaptobenzothiazole en faisant intervenir une température élevée de 120° (durant 3 jours).

La diminution de $\alpha_1 - \alpha_2$ pour le vulcanisat à la diphénylguanidine s'accroît alors puisqu'elle passe à 23 p. 100 et nous constatons également que le mélange à base de mercaptobenzothiazole, subissant la fluidification, présente lui aussi une diminution assez importante de cette anisotropie, de l'ordre de 33 p. 100.

En conclusion, la valeur du segment statistique équivalent, exprimée en nombre de maillons isoprène, passe pour un vulcanisat à base de diphénylguanidine de 1,43 à 1,10. Pour le mélange accéléré au mercaptobenzothiazole l'apparition de la dégradation fluidifiante modifie la valeur de ce segment de 1,45 à 0,96.

Il apparaît nettement que la manifestation de la fluidification entraîne une variation de l'élément statistique équivalent dans le sens d'une diminution.

Interprétation.

La diminution de la valeur du coefficient tensio-optique et par conséquent du segment statistique équivalent, relative à l'apparition de la fluidification, permet de supposer, d'après les considérations théoriques exposées précédemment, que ce phénomène entraîne au sein de la matière une diminution globale sensible des interactions moléculaires.

Cette conclusion peut paraître surprenante. En effet, si l'on admet que le coefficient tensio-optique d'un vulcanisat ne dépend pas du degré de réticulation, la variation de ce coefficient ne devrait pas pouvoir s'expliquer par la diminution de la densité de réticulation du mélange pendant la dégradation fluidifiante, aussi intense qu'elle soit.

Il est évidemment délicat de bâtir une théorie rigoureuse pour interpréter la diminution des valeurs optiques du caoutchouc lors de la fluidification. A notre avis, ce fait pourrait s'expliquer tout de même par le relâchement du réseau moléculaire. Le calcul de la birefringence d'un réseau aboutit à une formule dans laquelle le degré de réticulation n'intervient pas explicitement ; mais il n'est pas impossible que la scission d'un nombre important de pontages produise une légère augmentation de la liberté rotationnelle des chaînes moléculaires et, par conséquent, une augmentation de la flexibilité des chaînes. Ainsi, le degré

de réticification du polymère pourrait peut être influencer en quelque sorte indirectement la valeur de la biréfringence du réseau.

Cette hypothèse concorderait d'ailleurs avec les conclusions de certains travaux ayant porté sur l'étude du caoutchouc à partir de la méthode de résonance magnétique nucléaire (36) (38) (39). Ces recherches ont montré notamment que la vulcanisation du caoutchouc avait pour conséquence un élargissement assez faible mais sensible de la raie d'absorption, ce qui s'explique d'après les théories de la résonance nucléaire par une augmentation des interactions due en partie à une diminution de la liberté rotationnelle des segments moléculaires (36). Or, la dégradation fluidifiante qui produit à l'inverse un relâchement considérable du réseau tridimensionnel détermine en quelque sorte un retour partiel à l'état plastique et il devient alors concevable que ce phénomène puisse entraîner une légère diminution des interactions du réseau ayant comme conséquence une diminution de la valeur de l'élément statistique équivalent.

Quoi qu'il en soit, il est très peu vraisemblable que le fait de couper les seuls ponts intermoléculaires, en nombre relativement faible dans le réseau, puisse entraîner une variation aussi nette des interactions globales et de l'anisotropie d'un réseau. Il nous paraît logique d'admettre que les destructions oxydantes se produisent aussi, comme nous l'avons déjà supposé, et d'une manière assez intense, sur les doubles liaisons au hasard le long des chaînes. Ceci peut amener la formation d'un nombre important de « bouts de chaînes » ou de groupes de chaînons libres qui, évidemment, ne participent plus à l'anisotropie de l'ensemble et pour lesquels la théorie de la biréfringence n'est plus applicable, ce qui a pour conséquence un désordre plus marqué des éléments moléculaires du caoutchouc et une diminution des propriétés globales d'anisotropie.

Mais, alors, si nous admettons que le phénomène de scissions des doubles liaisons peut se produire et qu'il est même loin d'être négligeable, il reste à expliquer le fait que le réseau créé par exemple par le mercaptobenzothiazole, qui ne devrait normalement différer de celui correspondant à la diphénylguanidine que par la nature des liaisons intermoléculaires, ne semble pas subir, lui, une destruction importante par coupures le long des chaînes.

C'est ici qu'interviendrait peut être la notion de pontages intramoléculaires. Il a été montré par des dosages chimiques (35) que la nature de l'accélérateur influençait directement l'orientation de la combinaison du soufre sous forme de pontages intermoléculaires ou intramoléculaires. Ainsi, pour une même quantité de soufre combiné, le mercaptobenzothiazole serait promoteur d'un pourcentage beaucoup plus important de liaisons intramoléculaires que la diphénylguanidine. Ceci peut être vérifié par des mesures de pertes diélectriques. En effet, il a été admis que c'est le soufre, sous forme intramoléculaire seulement, qui

intéresse en grande partie les pertes diélectriques (73) et une étude de la valeur de ces pertes en fonction de la nature de l'accélérateur a montré que celles-ci étaient nettement plus élevées pour le mercaptobenzothiazole que pour la diphénylguanidine (37).

Or, on peut concevoir que l'existence d'un certain nombre de segments moléculaires à base de soufre le long des chaînes puisse s'opposer en quelque sorte à l'action de l'oxygène. Ceci semble être confirmé par les résultats de mesures diélectriques effectuées en fonction du temps de vieillissement qui ont montré que les variations des pertes, en relation avec la quantité d'oxygène fixée sous forme polaire, étaient beaucoup moins importantes pour les vulcanisats au mercaptobenzothiazole que pour ceux à la diphénylguanidine (37). Ainsi, cet effet d'opposition assez important pour le mercaptobenzothiazole le serait beaucoup moins pour la diphénylguanidine. Signalons également que les vulcanisats au thiurame présentent, aussi, probablement, un nombre plus grand de pontages intramoléculaires que dans le cas du thiazole (37). Il est remarquable de constater que ce sont les deux accélérateurs donnant les réseaux les moins sensibles à la dégradation fluidifiante qui sont caractérisés par une formation de liaisons intramoléculaires en nombre relativement important.

Précisons bien que ces dernières conclusions ne reposent que sur une hypothèse car s'il est possible que la formation de cycles tout le long des chaînes entraîne une sorte d'inhibition partielle de l'action oxydante sur celles-ci, ceci n'a jamais été vérifié de manière indiscutable.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'application de quelques méthodes physiques à l'étude du processus de la dégradation fluidifiante a montré que ce phénomène, caractérisé tout d'abord par une adhésivité superficielle plus ou moins importante, intéresse rapidement l'ensemble de la matière le subissant. On peut même considérer, à la limite, la fluidification comme une sorte de retour à l'état plastique avec, évidemment, élaboration de structures essentiellement différentes de celles correspondant au caoutchouc non vulcanisé.

Il apparaît que le principal facteur de la manifestation de ce type de dégradation est la nature du réseau initial formé par vulcanisation laquelle doit dépendre surtout du système utilisé pour cette opération.

Les résultats des mesures physiques de relaxation de tension ainsi que l'interprétation des propriétés de biréfringence que nous avons cru pouvoir donner, nous permettent de mieux comprendre à quel point l'accélérateur est susceptible d'influencer la constitution du vulcanisat et sa résistance à la dégradation oxydante. Non seulement un accélé-

rateur donné peut être promoteur d'un certain nombre de pontages intermoléculaires, qui lui sont spécifiques et dont les énergies d'activation sont plus ou moins élevées, mais encore il est possible que ces composés puissent introduire des différences relatives aux chaînes moléculaires entre ponts, en partie tout au moins à cause d'une orientation préférentielle des pontages sous la forme intra- ou intermoléculaire. Ceci pourrait avoir pour conséquence une possibilité réactionnelle plus ou moins grande de l'oxygène vis-à-vis de ces chaînes. Ainsi sont concevables les différences observées dans l'action oxydante vis-à-vis d'un caoutchouc non vulcanisé ou d'un réseau dont la structure peut être très variable suivant l'accélérateur et les modalités de vulcanisation. Par ailleurs, nous devons aussi considérer que c'est la nature de cet accélérateur qui conditionne l'existence et l'intensité de la formation des pontages au cours du vieillissement, phénomène de protection non négligeable. Ainsi la résistance globale du réseau à la dégradation thermo-oxydante est bien, en grande partie, sous la dépendance de ces composés.

Or, le comportement du caoutchouc vis-à-vis du vieillissement en général et plus particulièrement de la dégradation fluidifiante, est directement lié à cette résistance. L'augmentation nette du gonflement, la forte diminution du module d'Young indiquent un relâchement considérable du réseau par oxydation lorsque la fluidification se manifeste.

Il s'ensuit que l'inhibition de la fluidification peut être obtenue grâce à l'utilisation d'une formule à base d'une protection antioxygène susceptible d'empêcher l'absorption d'oxygène et d'un corps tel que le mercaptobenzimidazolate de zinc capable de remplacer les pontages intermoléculaires détruits par des liaisons transversales à énergies de rupture relativement élevées.

Enfin, nous pouvons considérer que, dans tous les cas où ce phénomène a lieu, la destruction du réseau vulcanisé est si intense qu'elle ne peut être attribuée aux seuls ponts intermoléculaires mais qu'elle intéresse également un nombre important de doubles liaisons, tout ceci entraînant vraisemblablement une augmentation de la flexibilité des chaînes moléculaires individuelles.

Terminons ce travail en soulignant que l'étude du caoutchouc vulcanisé est particulièrement délicate en ce sens que celui-ci est une matière se prêtant difficilement à des considérations théoriques rigoureuses par suite de sa très grande complexité. Il est souvent seulement possible de formuler des hypothèses et c'est pourquoi nous avons essayé, par l'utilisation de méthodes très différentes, de réunir un certain nombre de preuves convergeant à l'appui des nôtres.

*(Laboratoire de Recherches Fondamentales
de l'Institut Français du Caoutchouc).*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J. R. BEATTY et A. E. JUVE. — *Ind. Rub. World.*, 1950, **121**, 537.
- (2) C. W. BEDFORD et L. B. SCHRELL. — *Ind. Eng. Chem.*, 1922, **14**, 25.
- (3) J. P. BERRY et W. E. WATSON. — *J. Polymer Sci.*, 1955, **18**, 201.
- (4) J. P. BERRY. — *Trans. I. R. I.*, 1956, **32**, 224.
- (5) J. P. BERRY. — *J. Polymer Sci.*, 1956, **21**, 505.
- (6) E. M. BEVILACQUA. — *Rub. Age*, 1956, **40**, 271.
- (7) J. T. BLAKE et P. L. BRUCE. — *Proc. Rub. Techn. Conf. London*, 1938, 745.
- (8) J. T. BLAKE et P. L. BRUCE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **53**, 1198.
- (9) J. L. BOLLAND et G. GEE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 236.
- (10) J. L. BOLLAND et G. GEE. — *Trans. I. R. I.*, 1949, **25**, 88.
- (11) V. BOLOTNIKOV et V. GUROVA. — *Rub. Chem. Techn.*, 1935, **8**, 87.
- (12) J. R. BROWN et E. A. HAUSER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1291.
- (13) G. BRUNI et E. ROMANI. — *Ind. Rub. Journal*, 1921, **62**, 89.
- (14) A. M. BUECHE. — *J. Polymer Sci.*, 1956, **19**, 297.
- (15) J. M. BUIST. — *Ageing and Weathering of Rubber*, Londres, 1956.
- (16) J.-C. DANJARD, L. TOULLEC et A. LANGLADE. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1958, **35**, 305.
- (17) J.-C. DANJARD. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1955, **32**, 1105.
- (18) J.-C. DANJARD. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1958, **35**, 1237.
- (19) K. G. DENBIGH. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 936.
- (20) B. DOGADKIN et Z. TARASOVA. — *Rub. Chem. Techn.*, 1953, **26**, 759.
- (21) B. DOGADKIN et Z. TARASOVA. — *Rub. Chem. Techn.*, 1954, **27**, 883.
- (22) B. DOGADKIN et Z. TARASOVA. — *Chem. Abst.*, 1954, **48**, 1047.
- (23) C. DUFRAISSE. — *Chemistry and Technology of Rubber*, New York, 1937, 440.
- (24) S. A. ELLER. — *A. S. T. M. Bulletin*, 1955, **207**, 78.
- (25) E. H. FARMER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1942, **38**, 340.
- (26) J. FAUCONNET. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1954.
- (27) P. FELTHAM. — *J. Appl. Phys.*, 1955, **6**, 26.
- (28) P. J. FLORY. — *Chem. Rev.*, 1944, **35**, 51.
- (29) P. J. FLORY. — *J. Polymer Sci.*, 1949, **4**, 435.
- (30) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 521.
- (31) P. J. FLORY, N. RABJOHN et M. C. SCHAFFER. — *J. Polymer Sci.*, 1949, **4**, 225.
- (32) G. GEE. — *Trans. I. R. I.*, 1942, **18**, 266.
- (33) G. GEE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 33.
- (34) G. GEE. — *Advances in Colloid Science*, 1946, **2**, 1945.
- (35) G. GIGER. — *Travaux I. F. C.*, non publiés.
- (36) A. S. GUTOWSKY et L. A. MEYER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2122.
- (37) P. HENRI-ROBERT. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1954, **31**, 724.
- (38) L. V. HOLROYD, R. S. CODRINGTON, B. A. MROWCA et E. GUTH. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 696.
- (39) V. R. HONNOLD, F. CAFFEY et B. A. MROWCA. — *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 1219.
- (40) M. M. HORIKX. — *J. Polymer Sci.*, 1956, **19**, 445.

- (41) C. JUNG. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1937, **13**, 5.
- (42) A. R. KEMP, J. A. INGMANSON et G. S. MULLER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **31**, 1472.
- (43) E. A. KOCH. — *Rub. Chem. Techn.*, 1941, **14**, 799.
- (44) W. KUHN et H. KUHN. — *Helv. Chim. Acta*, 1943, **26**, 1934.
- (45) W. KUHN et F. GRUN. — *Koll. Zeil.*, 1942, **101**, 248.
- (46) A. S. KUZMINSKII et L. I. LYUBCHANSKAYA. — *Rub. Chem. Techn.*, 1956, **29**, 530.
- (47) A. LANGLADE. — Travail de Recherches I. F. C., non publié.
- (48) J. LE BRAS. — *Éléments de Sciences et de Technologie du Caoutchouc*, Société d'Éditions Techniques et Coloniales, Paris, 1953.
- (49) J. LE BRAS. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1944, **21**, 243.
- (50) J. LE BRAS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1943, **247**, 297.
- (51) J. LE BRAS et M^{lle} VIGER. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1944, **21**, 89.
- (52) J. LE BRAS et R. HILDENBRAND. — *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **223**, 724.
- (53) J. LE BRAS et J.-C. DANJARD. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 459.
- (54) J. LE BRAS, J.-C. DANJARD et M^{lle} M. BOUCHER. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1957, **34**, 787; *J. Polymer Sci.*, 1958, **27**, 529.
- (55) J. LE FOLL. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1953, **30**, 559.
- (56) J. LE FOLL. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1952, **29**, 114.
- (57) M. LEITNER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1015.
- (58) S. R. LEM et J. M. REYNAR. — *A. S. T. M. Bulletin*, 1955, **207**, 81.
- (59) J. W. LISKA. — *Ind. Eng. Chem.*, Ind. Ed., 1944, **36**, 40.
- (60) J. G. MACKING et C. J. AVONS. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1943, **20**, 93.
- (61) H. MARK, T. ALFREY et R. B. MESROBIAN. — *État actuel de la Chimie et de la Physique des Molécules géantes*. Masson, Paris, 1950, 288.
- (62) P. H. MENSIER. — Analyse du caoutchouc vulcanisé. *Encycl. Techn. du Caoutch.*, 1938, **1**, 603.
- (63) D. B. MERRIFIELD. — *Ind. Rub. World.*, 1956, **134**, 415.
- (64) M. MOONEY, W. E. WOLSTENHOLME et D. S. VILLARS. — *J. Appl. Phys.*, 1944, **15**, 324.
- (65) L. G. MOORE et W. F. WATSON. — *J. Polymer Sci.*, 1956, **19**, 237.
- (66) L. MULLINS. — *J. Polymer Sci.*, 1956, **19**, 225.
- (67) S. ORE. — *Rub. Chem. Techn.*, 1956, **29**, 1043.
- (68) H. L. PEDERSEN et B. NIELSEN. — *J. Polymer Sci.*, 1951, **7**, 97.
- (69) A. J. PRINS. — *Chem. Week.*, 1918, **16**, 64.
- (70) H. W. H. ROBINSON et H. A. VODDEN. — *Ind. Eng. Chem.*, 1955, **47**, 1476.
- (71) G. SALOMON. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1950, **27**, 659.
- (72) D. W. SAUNDERS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1414.
- (73) A. SCHALLAMACH. — *Trans. I. R. I.*, 1951, **27**, 40.
- (74) W. SCHEELE et K. HILLMER. — *Kaut. u. Gummi*, 1956, **9**, 82 WT.
- (75) W. SCHEELE et G. BIELSTEIN. — *Kaut. u. Gummi*, 1955, **8**, 251 WT.
- (76) K. W. SCOTT et R. S. STEIN. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1281.
- (77) D. SHANKAR. — *J. Sci. Ind. Res.*, 1951, **103**, n° 11, 263.
- (78) J. R. SHELTON et W. L. COX. — *Ind. Eng. Chem.*, 1954, **46**, 816.
- (79) J. R. SHELTON, W. L. COX et W. T. WICKAM. — *Ind. Eng. Chem.*, 1955, **47**, 2559.
- (80) H. STAUDINGER. — *Chimie des Colloïdes organiques*. Dunod, Paris, 1953, 304.

- (81) R. S. STEIN et A. V. TOBOLSKY. — *J. Polymer Sci.*, 1953, **11**, 285.
- (82) A. J. STERN. — *Rubber Natural and Synthetic*. MacLaren, Londres, 1954, 84.
- (83) M. D. STERN et A. V. TOBOLSKY. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 93.
- (84) W. W. STIFFER et P. C. MITCHEL. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1683.
- (85) S. TARASOVA, M. KAPLUNOV et B. A. DOGADKIN. — *Rub. Chem. Techn.*, 1956, **29**, 511.
- (86) W. E. THIBODEAU et A. T. MACPHERSON. — *J. Res. Nat. Bur. Standards (Res. Paper)*, 1934, **43**, 751.
- (87) M. C. THRODAHL. — Symposium on Ageing of Rubber. *A. S. T. M. Bulletin*, 1949, **89**.
- (88) A. V. TOBOLSKY, J. B. PRETTYMAN et J. H. DILLON. — *J. Appl. Phys.*, 1944, **15**, 380.
- (89) A. V. TOBOLSKY et R. D. ANDREWS. — *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 3.
- (90) A. V. TOBOLSKY et H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 125.
- (91) A. V. TOBOLSKY, D. J. METZ et R. B. MESROBIAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1942.
- (92) A. V. TOBOLSKY. — *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 673.
- (93) L. TOULLEC. — Travail de Recherches I. F. C., non publié.
- (94) L. R. G. TRELOAR. — *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1949.
- (95) L. R. G. TRELOAR. — *Proc. Phys. Soc.*, 1943, **55**, 345.
- (96) L. R. G. TRELOAR. — *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 109.
- (97) L. R. G. TRELOAR. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 77.
- (98) L. R. G. TRELOAR. — *Trans. Faraday Soc.*, 1947, **43**, 284.
- (99) G. J. VAN AMERONGEN et R. HOUWINK. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1942, **19**, 293.
- (100) A. VAN ROSSEN. — *Ind. Rub. Journal*, 1936, **92**, 845.
- (101) A. G. VEITH et B. F. GOODRICH. — *Research Center, Res. Rep.*, 1956.
- (102) F. T. WALL. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 133, 485.
- (103) I. WILLIAMS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 901.
- (104) R. A. YOUNG et G. C. MAASSEN. — *Rub. Chem. Techn.*, 1955, **28**, 1133.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.
Application à l'étude des hauts polymères.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 31 mai 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

